



**Rita Alexandra Quendera da Silva FABRICO DE ELÉTRODOS DE
ÓXIDOS DE FERRO PARA
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Dissertação submetida como requisito parcial para
obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de
Produção**

Júri

Presidente (Doutor, José Filipe Castanheira Pereira
Antunes Simões, ESTSetúbal/IPS)

Orientadora (Doutor, Maria João Pedroso
Carmezim, ESTSetúbal/IPS)

Orientadora (Doutor, Catarina Ferreira dos Santos,
ESTSetúbal/IPS)

Vogal (Doutor, António Pedro dos Santos Lopes
Castela, ESTSetúbal/IPS)

(Janeiro 2018)

A persistência é o menor caminho do êxito.

...

(Charles Chaplin)

Agradecimentos

A realização deste trabalho não era possível sem a ajuda da minha mãe, que me gerou e sempre me incentivou a continuar os estudos, assim como o meu pai e a minha irmã. Aos meus amigos, aos meus colegas de curso, professores e técnicos de laboratório, sem o apoio deles também este trabalho não se realizaria.

...

(Rita Silva)

Resumo

As nanopartículas de magnetite e nanoplaquetas de magnetite e hematite foram sintetizadas através do método de co-precipitação com o uso da amônia como agente alcalino e também foi feito um tratamento térmico às nanopartículas de magnetite, a fim de as oxidar e transformar em maghemite. A caracterização físico-química e a morfologia analisadas indicaram que as partículas são cristalinas, sem impurezas e com um diâmetro médio de 12,4 nm para as nanopartículas de magnetite e um diâmetro de 31,3 nm para as nanoplaquetas de magnetite e hematite. Foram estudados os elétrodo fabricados com as nanopartículas em duas gamas de potencial, conseguindo-se valores de capacidade elétrica específica de 77,5 F/g para o elétrodo de magnetite, 43,14 F/g para o elétrodo de magnetite e hematite e de 42,36 F/g para o elétrodo de maghemite, na janela de potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10 mV/s. A densidade de carga obtida foi de 124,1 mC/cm² para a magnetite, 62,12 mC/cm² para a magnetite e hematite e 72,87 mC/cm² para a maghemite, no potencial positivo e no potencial negativo respectivamente. A influência da massa de óxido na capacidade do elétrodo mostrou que o elétrodo se torna mais estável quando a sua massa é igual a 8 mg.

Palavras-chave: óxidos de ferro (magnetite, hematite, maghemite), nanopartículas, elétrodo.

Abstract

Nanoparticles of magnetite and nanoplates of magnetite and hematite were synthesized by the co-precipitation method with the use of ammonia as an alkaline agent and a thermal treatment was also made to the magnetite nanoparticles in order to oxidize and transform them into maghemite. The physicochemical characterization and morphology analyzed indicated that the particles are crystalline, with no impurities and with an average diameter of 12.4 nm for the nanoparticles of magnetite and a diameter of 31.3 nm for the nanoplates of magnetite and hematite. The electrodes manufactured with the nanoparticles were studied in two potential ranges, obtaining specific capacitance values of 77.5 F/g for the magnetite electrode, 43.14 F/g for the magnetite and hematite electrode and 42.36 F/g for the maghemite electrode in the positive potential window at a scanning rate 10 mV/s. The obtained charge density was 124.1 mC/cm² for magnetite, 62.12 mC/cm² for magnetite and hematite and 72.87 mC/cm² for magnetite, at positive potential and negative potential respectively. The influence of the oxide mass on the electrode capacitance showed that the electrode becomes more stable when its mass is equal than 8 mg.

Keywords: iron oxide (magnetite, hematite, maghemite), nanoparticles, electrode.

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice	vii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Siglas e Acrónimos	xiii
Capítulo 1 Introdução.....	1
1.1. Contexto.....	2
1.2. Âmbito e objetivos	3
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	5
2.1. Supercondensadores	6
2.2. Óxidos de ferro.....	13
2.2.1. Óxidos de ferro e estrutura cristalina	14
2.2.2. Método de síntese utilizado	19
2.2.3. Propriedades e aplicações.....	20
2.2.4. Construção do eléctrodo com nanopartículas de óxido de ferro.....	21
2.2.5. Eletrólito	24
Capítulo 3 Experimental.....	27
3.1. Materiais.....	28
3.2. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro.....	28
3.3. Preparação dos eléctrodos	29
3.4. Caracterização físico-química	29
3.4.1. Difração por raios-X	30
3.4.2. Microscopia eletrónica de transmissão	32
3.5. Caracterização eletroquímica.....	34
3.5.1. Voltametria cíclica.....	34
Capítulo 4 Resultados e discussão.....	38
4.1. Caracterização estrutural e morfológica.....	39
4.1.1. Efeito do agente alcalino.....	39
4.1.2. Óxidos de ferro sintetizados com cloreto de ferro (II) na presença de	

<i>amónia</i>	41
4.1.3. <i>Magnetite tratada termicamente</i>	45
4.2. Caracterização eletroquímica	47
4.2.1. <i>Eléttodos de Magnetite e de mistura de Magnetite e Hematite</i>	47
4.2.2. <i>Eléttodos de Magnetite e Magnetite tratada termicamente</i> <i>(Maghemite)</i>	53
Capítulo 5 Conclusão	58
Capítulo 6 Trabalhos futuros	61
Bibliografia.....	62

Lista de Figuras

Figura 1.1: Importância do desenvolvimento de uma sociedade sustentável [4].	2
Figura 1.2: Exemplo de um supercondensador [5].	3
Figura 2.1 Diagrama de Ragone com linhas de guia aproximadas dos dispositivos atuais de armazenamento e conversão de energia [6].	8
Figura 2.2 Estrutura cristalina e arranjo cristalográfico da hematite, magnetite e maghemite (as bolas negras são os iões Fe^{2+} , as bolas verdes os iões Fe^{3+} e as bolas vermelhas os iões O^{2-}) Adaptado de [10].	15
Figura 2.3 Diagrama de fase para o sistema Fe-O_2 . Adaptado de [8].	15
Figura 2.4 A estrutura em espinela inversa do Fe_3O_4 é baseada num arranjo cfc de aniões O^{2-} , sendo que os catiões metálicos Fe^{3+} ocupam 1/2 dos interstícios tetraédricos e uma mistura 50:50 de catiões Fe^{3+} com Fe^{2+} ocupa 1/8 dos interstícios octaédricos. Adaptada de [8].	16
Figura 2.5 Exemplo de um a) DRX de nanopartículas de Fe_3O_4 e de nanopartículas de composto de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, b) padrão de referência [11].	17
Figura 2.6: Hematite a) célula de unidade hexagonal α - Fe_2O_3 contém 6 unidades da fórmula. Aniões O^{2-} a vermelho e catiões Fe^{3+} castanhos. b) Os catiões Fe^{3+} ocupam 2/3 dos interstícios octaédricos entre os planos hexagonais O_2 fechados. c) Vista lateral da estrutura α - Fe_2O_3 que mostra os catiões de Fe^{3+} não complanar. Note-se que a α - Fe_2O_3 é baseada numa estrutura de aniões hexagonal compacta (i.e. empilhamento ABAB). [8].	18
Figura 2.7 Exemplo de um a) DRX de nanopartículas de Fe_2O_3 e de nanopartículas de α - FeOOH [12].	19
Figura 2.8 HR-MET das nanopartículas de magnetite com resolução a) 50 nm e b) 20 nm [11].	20

Figura 2.9 Diferentes dimensões da nanoescala [7].....	22
Figura 2.10 Voltamogramas cíclicos do Fe_3O_4 e do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe-CNTs}$ em 3M KOH a 10 mV/s [18].....	24
Figura 2.11 Comparação dos voltamogramas cíclicos dos elétrodos compósitos de CNTs, Fe_3O_4 e CNT/ Fe_3O_4 a 10mV/s em 6M KOH [19].....	25
Figura 3.1: Óxidos de ferro produzidos com a) mistura de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 , b) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e c) mistura de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3	29
Figura 3.2: Espectrómetro de raios-X, [24].	31
Figura 3.3: Difratómetro Bruker D8 Advance Powder do IST, [25].	31
Figura 3.4: a, b) Representação esquemática da constituição do MET onde é apresentado o percurso do feixe de eletrões [28].	32
Figura 3.5: Padrão de difração de eletrões de uma magnetite onde é possível visualizar os diferentes anéis e as correspondentes às difrações pertencentes às diferentes famílias de planos atômicos que constituem a amostra [18].	33
Figura 3.6: Microscópio eletrónico de transmissão utilizado no IST [29].	34
Figura 3.7: a, b) Célula de teste usada para fazer os testes eletroquímicos.	35
Figura 3.8: Voltamogramas para processos: a) reversíveis, b) quase- reversíveis e c) irreversíveis, [33].	36
Figura 3.9 Voltamograma cíclico para a oxidação reversível de uma amostra A [32].	36
Figura 4.1: Difração de raios-X das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ produzidas com cloreto de ferro (II) e (III) e com a) NH_4OH e b) KOH.	39
Figura 4.2: Difração de raios-X das nanopartículas de a) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, b) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ produzidas com cloreto de ferro (II) e (III) e por cloreto de ferro (II), respetivamente.	41
Figura 4.3: Difração de eletrões de a) nanopartículas de magnetite, b) nanoplaquetas de hematite e magnetite, com identificação dos respetivos anéis de difração.	43
Figura 4.4: Imagem MET a) das nanopartículas de magnetite, b) da ampliação da nanopartícula de magnetite com as secções, c) das nanoplaquetas de hematite e magnetite, d) da ampliação	

das nanoplaquetas.....	43
Figura 4.5: Distribuição do tamanho de partículas através da análise de uma imagem de MET de a) nanopartículas de Magnetite e b) nanoplaquetas de Magnetite + Hematite.....	44
Figura 4.6: Difração de raios-X das nanopartículas de a) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, b) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ tratada a 200°C ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	45
Figura 4.7: Voltamograma cíclico da espuma, do carbono e dos óxidos de ferro não tratados a) no potencial negativo e b) no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10 mV/s.	47
Figura 4.8: Influência da massa na variação de corrente nos elétrodos de óxidos de ferro não tratados a) e b) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial negativo e c) e d) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.	52
Figura 4.9 Influência da massa na variação de capacidade nos elétrodos de óxidos de ferro não tratados a) e b) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial negativo e c) e d) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.	52
Figura 4.10: Curvas de VC dos elétrodos de espuma de níquel, e dos elétrodos de espuma de níquel com carbono, com nanopartículas de magnetite, e com nanopartículas de maghemite para a) janela de potencial negativo e para b) janela de potencial positivo.	54
Figura 4.11: Influência da massa na variação de corrente nos elétrodos de óxidos de ferro a) e b), Magnetite e Maghemite (tratada) no potencial negativo e c) e d) Magnetite e Maghemite (tratada) no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.	56
Figura 4.12: Influência da massa na variação de capacidade nos elétrodos de óxidos de ferro a) e b), Magnetite e Maghemite no potencial negativo e c) e d) Magnetite e Maghemite no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.	57

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Comparação entre um condensador eletroquímico e uma bateria[7].....	9
Tabela 2.2 Características de um supercondensador [7]	11
Tabela 2.3: Representação da nanoescala [7].	23
Tabela 4.1: Densidade de carga e capacidade elétrica dos óxidos de ferro não tratados, do carbono e da espuma calculadas a partir dos voltamogramas a 10 mV/s, para as duas janelas de potenciais estudadas.....	51
Tabela 4.2: Cálculo da densidade de carga e capacidade elétrica da magnetite e da maghemite, do carbono e da espuma a 10mV/s, para as duas janelas de potenciais apresentadas nos voltamogramas.	55

Lista de Siglas e Acrónimos

DRX	Difração por raios-X
Fe_3O_4	Magnetite
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de ferro tetra hidratado
FeCl_3	Cloreto de ferro (III) anidro
KOH	Hidróxido de Potássio
N_2	Azoto
NH_4OH	Solução de Amónia
PTFE	Politetraflouroetileno
SCE	Eléctrodo saturado de calomelanos
MET	Microscopia electrónica de transmissão
VC	Voltametria cíclica

Lista de Símbolos

ΔE Intervalo de varrimento do potencial

θ Ângulo de fase

A Área

C Capacidade elétrica

i Corrente

m Massa

Q Densidade de carga

V Tensão

v Velocidade de varrimento

Capítulo 1 Introdução

Neste capítulo será apresentada uma introdução sobre o tema do armazenamento de energia, o seu âmbito no contexto desta dissertação e também quais os objetivos que são pretendidos com os elétrodos de óxidos de ferro estudados.

1.1. Contexto

O desenvolvimento do ser humano tem estado diretamente ligado à capacidade de usar a energia de forma eficiente ao longo do tempo, através da produção de novos dispositivos para gerar e armazenar a energia que tanto utiliza. As preocupações com o impacto ambiental já não são de agora, assim como a crise dos combustíveis fósseis e por isso, estas são motivadoras no que toca ao desenvolvimento de novas fontes de energia alternativas e renováveis, de forma a dar um futuro melhor às próximas gerações. De forma a melhorar a viabilidade destas novas fontes, assim como aumentar a utilidade das fontes de energia convencionais, será necessário que haja um desenvolvimento no campo dos materiais e de dispositivos que possam armazenar a energia para que esta possa ser usada posteriormente [1].

Hoje em dia o armazenamento de energia tem sido uma preocupação global no que toca à grande gama de campos de aplicação existentes, jogando assim como um papel vital para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável (Figura 1.1) [2]. Devido a esta preocupação ambiental, o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia tem sido um importante passo a dar nos dias de hoje. Ultimamente tem havido um rápido crescimento de dispositivos eletrónicos e veículos eléctricos, assim como a procura de recursos de alta energia [3].



Figura 1.1: Importância do desenvolvimento de uma sociedade sustentável [4].

De modo a conseguir dar resposta a estes fatores têm sido criados novos dispositivos, chamados de dispositivos de nova geração, que funcionam como fontes de energia autónomas ou ainda como unidades complementares de armazenamento de energia, esperando-se assim que os supercondensadores venham a desempenhar um papel importante nos futuros dispositivos auto-alimentados, pois a sua grande densidade de potência é bem superior à das baterias [3]. Um exemplo de supercondensador comercial é mostrado na Figura 1.2.



Figura 1.2: Exemplo de um supercondensador [5].

Entre os vários dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos existentes, os supercondensadores e as baterias recarregáveis são candidatos muito promissores devido à densidade de potência e à densidade de energia, respetivamente. De modo a combinar estas duas propriedades dos supercondensadores e das baterias, um sistema híbrido de supercondensador do tipo bateria com alta densidade de potência e energia têm sido propostos [2].

Como foi dito no início deste capítulo, este trabalho tem uma grande importância para o futuro, pois pode-se estar numa próxima evolução que vai ter um grande impacto no futuro dos dispositivos de armazenamento de energia sendo para isso necessário desenvolver um dispositivo que ultrapasse a capacidade dos dispositivos de armazenamento atuais, assim como tenha uma maior durabilidade e também seja feito de materiais conhecidos e que possuam um impacto ambiental nulo ou pelo menos seja muito inferior aos atuais dispositivos quando estão em fim de vida.

Com base neste propósito o eletrodo concebido será, assim, um dispositivo ecológico, com um impacto ambiental inferior aos existentes no mercado e com melhores propriedades físicas e químicas.

1.2. Âmbito e objetivos

O objetivo desta dissertação é a conceção e fabrico de eletrodos de óxidos de ferro. De forma a adquirir conhecimento sobre este tema, foi feito um estudo do estado da arte. Após o estudo deverá proceder-se à conceção e fabrico dos eletrodos, e ao estudo dos seus constituintes por meio de várias técnicas de caracterização, de modo a entender a melhor forma de produzir estes eletrodos com os meios disponibilizados em laboratório.

Durante o estudo sobre este tema de trabalho será possível obter o conhecimento mais aprofundado sobre o que são os óxidos de ferro, conhecer a sua estrutura cristalina e a sua microestrutura que levaram a escolher este material para o fabrico de eletrodos. O projeto

SuperCapBat que obteve o 2º lugar na 14ª edição do Poliempreende Regional insere-se no âmbito desta dissertação, onde o eletrodo seria utilizado como eletrodo negativo num dispositivo de armazenamento de energia.

1.3. Organização dos capítulos

O presente trabalho está organizado por seis capítulos iniciando pelo Capítulo 1 onde está contida a introdução sobre o tema, assim como o contexto.

No Capítulo 2 será feita uma revisão bibliográfica, focando-se em dois subcapítulos que são: os supercondensadores e os óxidos de ferro.

No Capítulo 3 serão descritos os métodos experimentais utilizados na produção dos eletrodos bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

No Capítulo 4 serão apresentados os resultados e feita uma discussão comparativa com o que já foi encontrado na literatura, justificando assim os resultados obtidos.

No Capítulo 5 serão descritas as principais conclusões.

E finalizando no Capítulo 6 serão dadas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 Revisão

Bibliográfica

De forma a atingir os objetivos pretendidos com esta dissertação, foi feito um estudo do estado da arte, necessário para a compreensão do tema. A informação aqui relatada é proveniente de diversos artigos científicos, onde os autores fizeram um estudo muito aprofundado sobre o tema. Este é um dos capítulos mais importantes desta dissertação, pois permite o enquadramento do tema.

2.1. Supercondensadores

De um modo geral, os dispositivos de armazenamento de carga podem ser divididos em baterias e condensadores, de acordo com os seus mecanismos de armazenamento da carga. Um dispositivo que armazene a energia também necessita de a fornecer num determinado momento, como no caso da energia elétrica. Este mecanismo tem como base o produto da tensão (V) pela corrente (i). Nas baterias a produção de energia acontece a uma tensão constante, enquanto num condensador a produção de carga (Q) é através da diferença de potencial entre as placas. No caso da bateria o tempo de carga em cada eletrodo é recuperado ao longo do tempo pelo outro eletrodo e a acumulação de carga ocorre a um potencial constante. Em alternativa, a carga pode ser acumulada nas duas placas de um condensador com potencial elétrico crescente [1].

De forma a melhor se entender o tema desta dissertação, será abordado genericamente o funcionamento dos dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos, em especial dos supercondensadores, para depois se entender o porquê da escolha dos óxidos de ferro para a constituição dos eletrodos. Os condensadores eletroquímicos, mais conhecidos por supercondensadores, são dispositivos de armazenamento e entrega de energia, que têm como base três características principais que são a alta potência, alta capacidade e longa vida útil. Estes dispositivos armazenam a energia elétrica através de uma dupla camada eletroquímica, denominada camada de *Helmholtz*, que é formada na interface do eletrólito com o eletrodo sólido. As cargas iónicas positivas e negativas existentes no eletrólito acumulam-se na superfície do eletrodo sólido compensando assim a carga eletrónica na superfície do eletrodo. A espessura da dupla camada depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos iões, sendo na ordem dos 5 a 10 Å, para os eletrólitos concentrados. A capacidade elétrica (C) da dupla camada é de cerca de 10 a 20 μFcm^{-2} para o eletrodo, mas em solução num eletrólito concentrado pode ser estimada de acordo com a equação (2.1) [6]:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r A / d \text{ ou } C/A = \varepsilon_0 \varepsilon_r / d \quad (2.1)$$

Onde C é a capacidade elétrica em F/g, ε_0 é a constante de permissividade no vácuo e tem como valor $8,854187817 \times 10^{-12}$ (F/m), ε_r é a constante dielétrica (variável nominal) e d a espessura da dupla camada (cerca de 3Å) com área de superfície A. O campo elétrico na dupla camada é bastante alto podendo chegar aos 10^6 Vcm^{-1} facilmente. Comparando com os condensadores convencionais em que a capacidade elétrica destes se situa nos pF e μF , a capacidade elétrica e a densidade de energia armazenada na dupla camada são bastante elevadas e por si a ideia de se construir um condensador com base nesse efeito é tentadora. De forma a aumentar a capacidade elétrica é aumentada a área de superfície do eletrodo através da utilização de eletrodos porosos com uma superfície interna extremamente grande. Os supercondensadores, às vezes chamados de pseudocondensadores, condensadores de dupla camada ou ultracondensadores, não possuem um dielétrico sólido convencional, daí que

depois sejam determinados os seus principais tipos através da sua capacidade elétrica [6].

Considerando a capacidade elétrica, definida como uma grandeza escalar que é determinada pela quantidade de energia elétrica que pode ser acumulada através da tensão ou da corrente que atravessa um condensador em função da frequência, os supercondensadores podem ter dois princípios de armazenamento, onde por vezes são identificados genericamente, dos quais se destacam [6]:

- Condensadores de dupla camada (EDLC): o seu armazenamento eletrostático da energia é feito através da separação das cargas na dupla camada de *Helmholtz* que se situa na interface entre a superfície de um eletrodo condutor e do eletrólito. A distância da separação das cargas em cada dupla camada é na ordem dos 0,3 a 0,8 nm.
- Pseudocondensadores: o armazenamento eletroquímico da energia elétrica é feito através da transferência de eletrões, obtido através de reações de oxidação-redução (redox) com iões adsorvidos no eletrólito, de intercalação de átomos na camada da rede ou por eletro-adsorção, através do potencial de deposição do hidrogénio ou da adsorção de átomos metálicos na rede à superfície e que resultam num processo de transferência de carga farádico e reversível.

Cada supercondensador é um dispositivo único que pode ser feito de diversos materiais dependendo das características que se querem para o dispositivo, como armazenamento de energia exigido e a capacidade elétrica. A supercapacidade pode melhorar o valor da capacidade elétrica até uma ordem de grandeza sobre a dupla-camada. Os supercondensadores podem ser assim divididos em três famílias, com base nos materiais dos eletrodos [6]:

- Condensadores de dupla camada elétrica (EDLC): são geralmente compostos por eletrodos de carbono ou derivados (aerogéis de carbono, carbono ativado, fibras e nanotubos) com uma capacidade elétrica estática nas duas camadas muito superior à pseudocapacidade farádica.
- Pseudocondensadores: são compostos por eletrodos de óxidos metálicos (ruténio, níquel, manganês, cobalto e ferro) ou polímeros condutores e possuem uma grande quantidade de pseudocapacidade farádica.
- Supercondensadores híbridos: são compostos por eletrodos especiais simétricos ou assimétricos (carbono-polímero, carbono-óxidos metálicos, compósitos) que exibem capacidade elétrica nas duas camadas principais e pseudocapacidade, como os condensadores de iões de lítio. São conhecidos como supercondensadores do tipo bateria.

De modo a melhorar o desempenho dos supercondensadores, há um interesse crescente para a utilização de materiais nanoestruturados nos eletrodos, pois já foi provado que estes melhoram as características de desempenho capacitivo e aumentam a área de superfície. A

síntese de materiais e a nanoengenharia são atualmente reconhecidas como o fator principal no desenvolvimento de dispositivos (supercondensadores e baterias) de alto desempenho [6].

Recentemente, desde que os supercondensadores foram criados, têm havido algumas comparações destes dispositivos em relação aos seus concorrentes que são as baterias. Os supercondensadores armazenam a carga apenas à superfície do eletrodo, em vez de ser dentro do eletrodo, fazendo com que estes fiquem com menor densidade de energia, cerca de 10% a menos, em relação às baterias. A reação de carga-descarga não é limitada pela condutividade iônica no eletrodo, o que obriga a que estes possuam uma maior densidade de potência. Os materiais de que estes dispositivos geralmente são feitos, não participam nas reações redox, fazendo com que haja pouca ou nenhuma deterioração do eletrodo, mantendo assim as suas características ao longo do ciclo e tornando-se a manutenção desnecessária. Estas diferenças provocam comportamentos diferentes electroquimicamente, o que faz com que a densidade de energia de um supercondensador seja 10 vezes superior à de um condensador eletrostático, assim como uma capacidade elétrica na ordem dos 12000 F/1,2 V, 10000 vezes superior a estes. Estas vantagens provocam no supercondensador, conjuntamente com a alta densidade de potência 10 a 100 vezes superior à das baterias, um curto tempo de carga-descarga, uma vida útil mais longa, a utilização maior numa ampla gama de temperaturas de serviço, amigo do ambiente e seguro e um dispositivo promissor em relação às baterias [6].

De forma a comparar os supercondensadores com as baterias, é apresentado um diagrama de *Ragone* que mostra as diferenças entre os vários dispositivos em termos de densidade de potência e de densidade de energia [6].

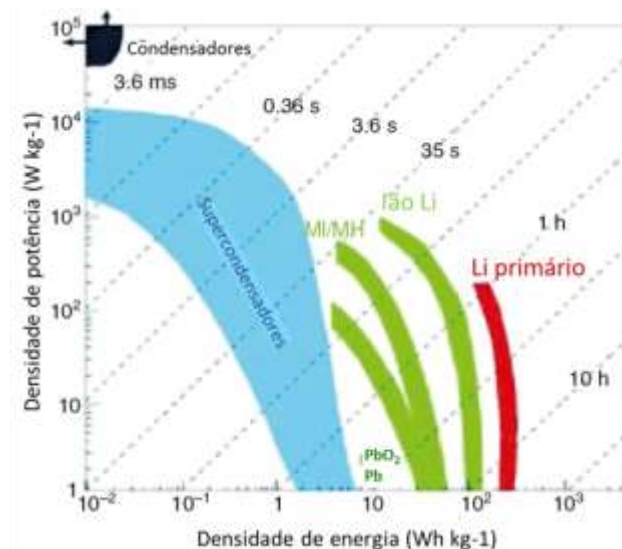


Figura 2.1 Diagrama de Ragone com linhas de guia aproximadas dos dispositivos atuais de armazenamento e conversão de energia [6].

Na Figura 2.1 pode-se observar os vários sistemas de armazenamento de energia, onde as baterias ainda são as escolhidas pois possuem grande densidade de energia, como as baterias de íons de lítio que atingem densidades de energia de 180 WhKg^{-1} , porém os materiais de eletrodo destas sofrem alterações no volume e mudanças de fase irreversíveis durante o ciclo de descarga, limitando assim a sua vida útil. Este problema faz com que as baterias não possuem alto desempenho de potência quando se exige uma carga e descarga mais rápida em intervalos curtos, sendo assim os supercondensadores os favoritos para estas aplicações utilizados nos dispositivos atuais. Nesta figura também se observa que os supercondensadores comerciais possuem uma baixa densidade de energia, na ordem dos 5 a 10 WhKg^{-1} , porém a sua densidade de potência é muito superior, permitindo ciclos de carga-descarga muito curtos. Estas características fazem com que os supercondensadores tenham um ciclo de vida muito superior dentro de uma grande gama de temperaturas, não requerendo assim a manutenção após a integração, para além de serem dispositivos já compostos por material reciclável [6]. Alguns dos parâmetros que mostram as diferenças entre um supercondensador e uma bateria são apresentados na Tabela 2.1 [7].

Tabela 2.1 Comparação entre um condensador eletroquímico e uma bateria[7]

Parâmetros	Condensador eletroquímico	Bateria
Densidade de energia	Baixa	Alta
Densidade de potência	Alta	Baixa
Ciclos de carga-descarga	10^5 - 10^6	500 - 10^4
Tempo de auto-descarga à temperatura ambiente	Dias-semanas	Meses
Tempo de vida à temperatura ambiente (anos)	5-10	3-5
Tensão da célula (Volts)	1,2-3,8	2,5-4,2

De forma a melhorar o desempenho de um supercondensador, tentando-o igualar em densidade de energia a uma bateria, os supercondensadores híbridos têm tido um estudo no sentido de melhorar as características dos supercondensadores atuais ao utilizar dois eletrodos que podem ser um de dupla camada com um pseudocapacitivo ou ainda um compósito com um de óxidos de ferro de modo a promover o eletrodo do tipo bateria mais eficiente. Um supercondensador híbrido foi criado com o objetivo de combinar as vantagens dos EDLC com os pseudocondensadores, juntando assim a maior densidade de potência do EDLC e a maior capacidade elétrica e densidade de energia do pseudocondensador. Porém a junção de duas vantagens dos supercondensadores convencionais provoca uma descida da capacidade e da vida do híbrido. Em alguns casos é usado um eletrodo do tipo bateria em conjunto com um

elétrodo de carbono, tendo o eletrodo do tipo bateria de contribuir para a densidade de energia e o de carbono para a densidade de potência e capacidade elétrica da dupla camada eletroquímica [7].

Os supercondensadores híbridos podem ser classificados com compostos simétricos, assimétricos e como baterias, podendo a última classe usar vários tipos de materiais de eletrodo no dispositivo ou num dos eletrodos. No composto simétrico, o supercondensador é formado por dois eletrodos similares no dispositivo, porém os eletrodos são compostos por materiais diferentes, que podem ser óxidos metálicos ou polímeros condutores sobre uma estrutura de molde ou de carbono. No composto assimétrico os eletrodos são diferentes, assim como os materiais nos eletrodos, e esta diferença serve para ampliar a janela de potencial do dispositivo. Nos supercondensadores híbridos do tipo bateria existe um material de eletrodo negativo onde os íons de lítio podem entrar e sair da estrutura enquanto o material catódico costuma ser carbono ou grafite. Na Tabela 2.2 são mostrados os diferentes tipos de materiais de um supercondensador híbrido [7].

Tabela 2.2 Características de um supercondensador [7]

Tipo	Eléctrodo	Mecanismo de operação	Propriedades
Electrostático (EDLC)	Carbono e derivados	Mecanismo de dupla camada elétrica	Boa capacidade elétrica específica, Alta densidade de potência, Longa vida, Alta estabilidade aos ciclos, Baixa densidade de energia.
Pseudocondensador	Óxidos metálicos, polímeros condutores	Reações farádicas reversíveis	Alta capacidade elétrica específica, Alta densidade de energia, Baixa estabilidade aos ciclos.
Condensador híbrido			
Tipo assimétrico	Eléctrodos diferentes e materiais diferentes	Combinação de reações farádicas reversíveis com o mecanismo de dupla camada elétrica.	Alta capacidade específica, Alta densidade de energia, Alta estabilidade, Densidade de potência moderada, Baixo ciclo de vida.
Tipo simétrico	Eléctrodos iguais e materiais compósitos	Combinação de reações farádicas reversíveis com o mecanismo de dupla camada elétrica.	Capacidade elétrica moderada a alta, Alta densidade de energia, Alta estabilidade, Densidade de potência moderada, Baixo ciclo de vida.
Tipo bateria	Ânodo do tipo bateria e cátodo de carbono	Mecanismo de intercalação e desintercalação de lítio como se observa numa bateria.	Ciclo de vida pobre, Baixa densidade de potência, Maior capacidade elétrica específica, Maior densidade de energia.

De modo a entender o significado das propriedades mostradas na Tabela 2.2 será dada uma breve explicação nos tópicos abaixo descritos:

- Densidade de energia: a quantidade de energia armazenada por massa é chamada de energia específica, às vezes referida como densidade de energia gravimétrica (Watt-hora/quilograma, Wh/Kg). A energia por unidade de volume é referida como densidade de energia volumétrica (Watt-hora/Litro, Wh/L). A

principal desvantagem dos supercondensadores em comparação com as baterias é a sua menor densidade de energia. A densidade de energia dos supercondensadores é de até 10 Wh/kg [7].

- Densidade de Potência: a quantidade de energia que pode ser libertada num curto intervalo de tempo é a densidade de potência. A maior densidade de potência (10^4 - 10^5 Watt/Kg) é uma característica dos supercondensadores. A densidade de potência indica a rapidez com que o dispositivo pode carregar e descarregar. A densidade de potência do supercondensador é significativamente maior do que a de uma bateria [7].
- Taxa de capacidade: pode ser descrita como a possibilidade de reter a capacidade elétrica com maior velocidade de varrimento do potencial ou da corrente. A taxa de capacidade depende em grande parte da condutividade do material. Os óxidos metálicos têm inerentemente condutividades mais baixas, contrariando certas exceções. O carbono tem boa condutividade e, portanto, funciona melhor a uma velocidade de varrimento do potencial ou da corrente maior [7].
- Estabilidade cíclica: uma carga e descarga completas são chamadas de ciclos. A vida do supercondensador pode ser expressa em vários ciclos que pode realizar sem perder capacidade elétrica. A vida cíclica do EDLC é muito alta, uma vez que não estão envolvidas reações no mecanismo de armazenamento de carga. A vida cíclica do pseudocondensador é comparativamente menor do que a do EDLC devido às reações redox. As reações redox destroem a estrutura do supercondensador e induzem mudanças irreversíveis que, a longo prazo, afetam negativamente o desempenho [7].

Apesar das diferenças apontarem para os supercondensadores como um dispositivo promissor ainda há muito trabalho a fazer, pois estes possuem baixa densidade de energia, um alto custo, uma velocidade de descarga elevada que são os padrões industriais essenciais para a sua comercialização. Embora haja diversos tipos de supercondensadores estes ainda precisam de uma melhoria do desempenho, da estrutura dos elétrodos, da espessura, da porosidade e da área específica do material. Como este é um dispositivo com uma larga gama de aplicações mas com uma limitada oferta de produtos no meio comercial a melhoria contínua irá estar sempre presente de modo a contribuir para um maior crescimento comercial destes dispositivos. De forma a melhorar a utilização dos óxidos de ferro nestes dispositivos, o trabalho de dissertação vai ser em torno de uma solução fácil e relativamente económica de um eletrodo à base de óxidos de ferro, [6].

2.2. Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são formados pelos elementos químicos ferro e oxigênio, que são dois dos quatro elementos mais comuns na crosta terrestre. Estes óxidos são muito abundantes em rochas, solos e poeiras atmosféricas. Recentemente o veículo *Curiosity*, enviado para realizar estudos sobre Marte, confirmou a existência de hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) no solo de Marte e que esta tinha muita importância na tonalidade vermelha que o planeta apresenta, para além de ajudar a oferecer pistas sobre a possível existência de água no estado líquido no meio ambiente do planeta. No nosso planeta, os óxidos de ferro já estão integrados em alguns sistemas biológicos, como por exemplo a magnetite (Fe_3O_4) que é utilizada na navegação de bactérias magnetotáticas, utilizadas no tratamento do cancro. Algumas pesquisas também apontam para a sua existência no cérebro humano e em outros tecidos do nosso corpo [8].

Os óxidos de ferro têm sido materiais muito necessários para a humanidade desde a pré-história, tendo sido utilizados como pigmentos em conjunto com ocre para a decoração das paredes das cavernas. As primeiras experiências com o magnetismo apareceram através da atividade mineira de extração de rochas que continham Fe_3O_4 , tendo este óxido umas das suas primeiras aplicações em equipamentos semelhantes a bússolas para fins religiosos na China em 200 aC. Já o desenvolvimento de compassos com Fe_3O_4 na sua composição ocorreu na Europa em 850 dC. Ao longo do século XX, os óxidos de ferro estiveram na vanguarda da descoberta pela ciência, sendo o Fe_3O_4 uma das primeiras estruturas minerais a serem resolvidas por Bragg em 1915. Verwey descobriu que a magnetite também possui uma transição de iões sendo a sua teoria conhecida por Transição de Verwey (TV) em 1939. Já Néel em 1947 desenvolveu a teoria do ferrimagnetismo que consistia na existência de momentos magnéticos alinhados em direções opostas mas com diferentes magnitudes [8].

Atualmente os óxidos de ferro são mais utilizados para produzir aço. Outras aplicações atuais dos óxidos de ferro são nos revestimentos de proteção contra a corrosão ("oxidação negra", em filmes finos são preparados por um processo que transforma o aço numa cor azulada), também é utilizado em meios de gravação e na oxidação catalítica da água (na produção de estireno) [8].

Recentemente os investigadores têm feito novas pesquisas acerca dos óxidos de ferro. Segundo Tartaj *et al.* [8], este descreve as propriedades mais interessantes destes óxidos que se prendem com a sua baixa toxicidade, boa estabilidade e viabilidade económica, tornando estes materiais ideais em diversas gamas de aplicação. Este autor mostrou que a espinela $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem um intervalo de banda ideal para a foto-eletrólise da água através da reação $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2$ ($E_0 = 1,23 \text{ V}$), sendo utilizada preferencialmente na conversão de energia solar em energia química útil através da obtenção de hidrogénio [8].

Outro dos campos onde emergem os óxidos de ferro é a biomedicina, mais propriamente na utilização de nanopartículas de óxido de ferro magnéticas e não tóxicas, dentro do corpo. Um exemplo são as partículas de Fe_3O_4 usadas como agente de contraste nos equipamentos de obtenção de imagem por ressonância magnética (IRM), além de também serem utilizadas

para entrega de fármacos para tratamentos localizados. Também foram utilizadas partículas de Fe_3O_4 no tratamento de hipertermia, de forma a extinguir os tumores através do aumento da temperatura mediada por um campo magnético em constante mudança, sendo estes tratamentos todos possíveis graças à ligação de diversos ligantes na superfície dos óxidos [8].

Porém, apesar do óxido de ferro ser suficientemente reativo para ser utilizado em certas reações de catálise, também é frequentemente usado como suporte para nanopartículas metálicas devido ao seu baixo custo, embora já tenha havido evidências quanto ao seus efeitos de suporte terem um papel relevante nestes sistemas. Algumas das pesquisas já feitas foram em relação à capacidade das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) serem usadas para a remoção de metais pesados na água contaminada. Um exemplo são as partículas de ferro de valência zero, oxidadas na superfície de ambientes aquosos, que são usadas para degradar hidrocarbonetos com cloro em águas residuais [8].

Outra aplicação de destaque é nos novos dispositivos eletrônicos. Nos anos 80 cálculos baseados na Teoria do funcional da densidade (DFT) previam que o Fe_3O_4 seria um ferromagneto semimetálico, quer isto dizer que é um condutor metálico para um canal spin, mas um isolador para o outro. Este assunto fez com que o Fe_3O_4 tenha sido considerado interessante para o uso como fonte de corrente polarizada em spin para os dispositivos spintrônicos, porém os protótipos destes dispositivos nunca atingiram o desempenho esperado, pois houve uma atribuição de camada morta magnética na interface quando estes eram testados [8].

Os óxidos de ferro, em energia, são utilizados como materiais de ânodo para supercondensadores e baterias devido às suas propriedades como alta capacidade, excelente segurança e longa vida útil. Especialmente o Fe_3O_4 e o Fe_2O_3 pela baixa toxicidade, alta capacidade específica teórica ($\approx 1000 \text{ mAhg}^{-1}$), abundância na natureza, baixo custo e por ser amigo do ambiente [9].

2.2.1. Óxidos de ferro e estrutura cristalina

Os óxidos de ferro têm como base uma rede fechada de aniões de O^{2-} , com pequenos cátions de ferro a ocuparem os seus interstícios octaedralmente e tetraedralmente, Figura 2.2 [8].

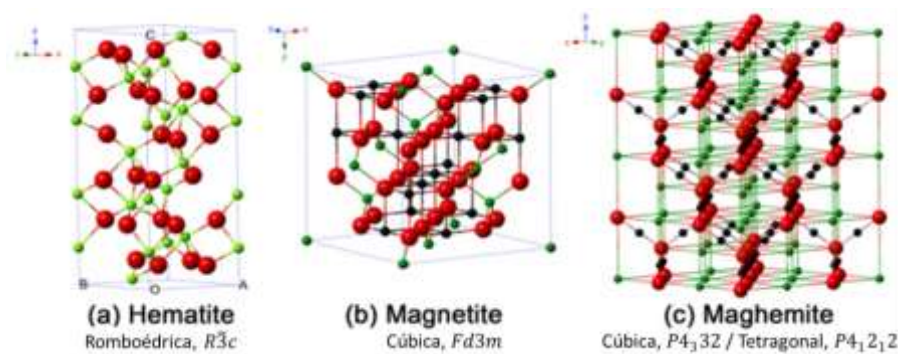


Figura 2.2 Estrutura cristalina e arranjo cristalográfico da hematite, magnetite e maghemite (as bolas negras são os iões Fe^{2+} , as bolas verdes os iões Fe^{3+} e as bolas vermelhas os iões O^{2-})

Adaptado de [10]

Na natureza, sob condições mais redutoras forma-se a wüstite (Fe_{1-x}O), através da cristalização na estrutura das rochas, onde existe Fe^{2+} em locais octaédricos e é frequente a não estequiometria por deficiência de catião. Já sob condições oxidantes, forma-se a hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de cor avermelhada, que contém Fe^{3+} em locais octaédricos. No centro está a magnetite (Fe_3O_4) de cor negra, uma espinela (inversa) com Fe^{3+} em locais tetraédricos e uma mistura de 50:50 de Fe^{2+} com Fe^{3+} em locais octaédricos. Quando o Fe_3O_4 é diretamente oxidado, o Fe^{2+} é convertido para Fe^{3+} dentro da espinela, e os interstícios vazios de ferro passam para a sub-rede octaédrica, formando uma rede de espinela defeituosa que pode alojar toda a gama de estequiometrias entre o Fe_3O_4 e o Fe_2O_3 . Já no caso extremo, ou seja, quando acontece a oxidação total do Fe^{2+} para Fe^{3+} forma-se a maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Porém esta é uma fase metastável e não se converte a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, porém existe devido à conversão da espinela e requer que a rede de O^{2-} se converta de cúbica de faces centradas (CFC) para hexagonal compacta (HC). Já quando se quer alternar entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 e Fe_{1-x}O esse processo torna-se mais fácil pois requer apenas um rearranjo dos catiões dentro da rede CFC de oxigénio. Olhando para o diagrama de fase do Fe-O_2 , podemos ver que as fases estáveis são as das espécies $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 e Fe_{1-x}O em massa e pressão de oxigénio a temperaturas relativamente baixas, (Figura 2.3) [8].

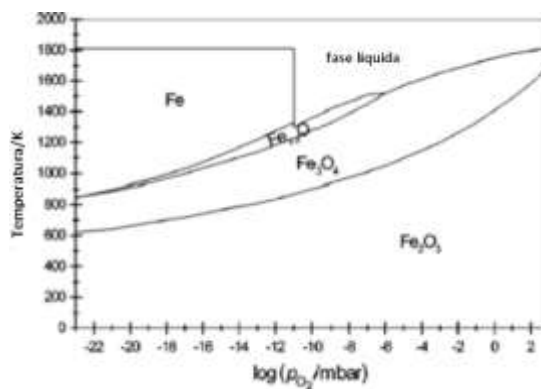


Figura 2.3 Diagrama de fase para o sistema Fe-O_2 . Adaptado de [8].

Os processos de oxidação-redução dos vários compostos do Fe-O têm sido muito estudados, tendo-se descoberto que estes são mediados pela difusão de cátions para a superfície, sendo facilmente influenciáveis pelas suas condições de preparação [8].

2.2.1.1. MAGNETITE (γ - Fe_3O_4)

O Fe_3O_4 é apenas um dos mais de 150 materiais de óxidos metálicos que cristalizam sob a forma de espinela. As espinelas têm como forma geral AB_2O_4 , onde A e B são duas espécies diferentes de cátions, como por exemplo o (aluminato de magnésio, MgAl_2O_4) e a (ferrite de Cobre, CuFe_2O_4), ou então dois estados de oxidação diferentes do mesmo catião, como por exemplo $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ e $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{O}_4$. A estrutura em espinela é baseada numa rede CFC de aniões O^{2-} , na qual 1/8 do tetraedro e 1/2 dos interstícios octaédricos são ocupados, ver Figura 2.4 [8].

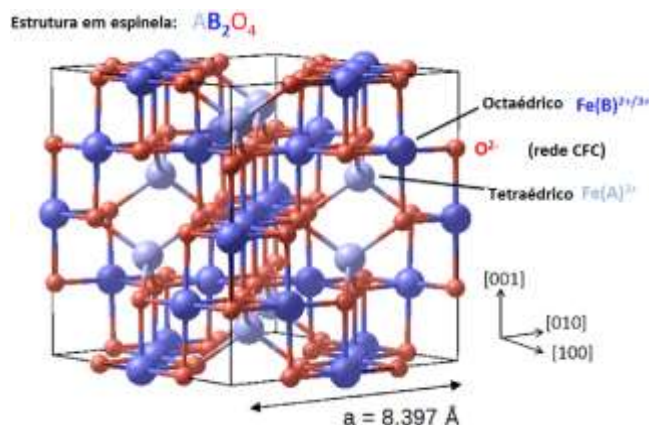


Figura 2.4 A estrutura em espinela inversa do Fe_3O_4 é baseada num arranjo cfc de aniões O^{2-} , sendo que os cátions metálicos Fe^{3+} ocupam 1/2 dos interstícios tetraédricos e uma mistura 50:50 de cátions Fe^{3+} com Fe^{2+} ocupa 1/8 dos interstícios octaédricos. Adaptada de [8].

Numa estrutura em espinela dita “normal”, como por exemplo no aluminato de magnésio, (MgAl_2O_4) e no óxido de cobalto, (Co_3O_4) os cátions A^{2+} ocupam os interstícios tetraédricos, enquanto os cátions B^{3+} ocupam os octaédricos. Porém se o catião A^{2+} tiver uma grande energia de estabilização do campo cristalino, estes átomos vão ocupar metade dos interstícios octaédricos e os cátions B^{3+} deslocam-se assumindo a posição tetraédrica, sendo os materiais com este arranjo designados de espinelas inversas [8].

Estas partículas geralmente possuem um espectro de DRX, onde se podem observar uma diversidade de planos cristalográficos apenas com um composto de ferro, neste caso a magnetite. Na Figura 2.5a é apresentado um espectro de DRX representativo das nanopartículas de Fe_3O_4 e também de um elemento composto de Fe_3O_4 com carbono, descrito por Sina *et al.* para investigação das propriedades capacitivas e magnéticas destas partículas para a sua aplicação em supercondensadores [11].

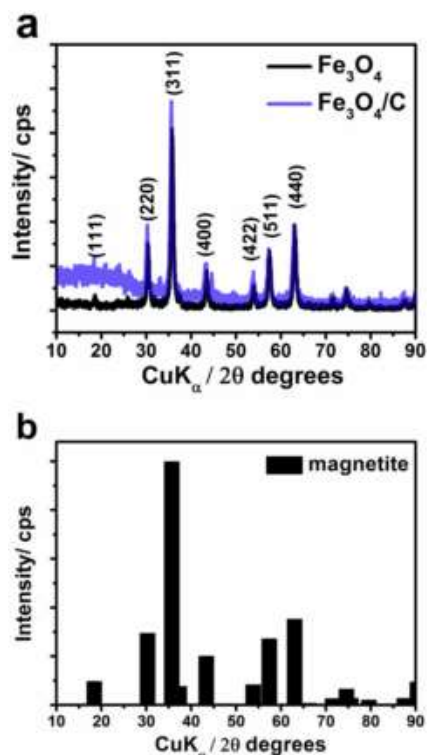


Figura 2.5 Exemplo de um a) DRX de nanopartículas de Fe_3O_4 e de nanopartículas de compósito de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, b) padrão de referência [11].

Sina *et al.* [11] refere que o espectro de difração das nanopartículas de magnetite corresponde exatamente ao padrão de referência da magnetite (Figura 2.5b) e que os picos de difração estreitos e intensos indicam a elevada cristalinidade do Fe_3O_4 . Genericamente, os picos são bastante representativos da magnetite pura, pois os picos situam-se em $18,6^\circ$ para o plano cristalográfico de índices de Miller (111); $30,5^\circ$ para o plano (220); $35,8^\circ$ para o plano (311); $43,5^\circ$ para o plano (400); $53,9^\circ$ para o plano (422); $57,5^\circ$ para o plano (511) e $63,1^\circ$ para o plano (440). Todas estas difrações correspondem ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, que pertence ao sistema cristalino de uma estrutura cúbica de face centrada. Neste difratograma também é possível observar a ausência de picos característicos que podem estar associados a impurezas ou outras formas cristalinas como a maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Isto porque a magnetite pode oxidar para maghemite lentamente à temperatura ambiente e depois para hematite caso a temperatura do ar seja muito alta. As partículas de magnetite se forem sintetizadas a 200°C podem-se transformar em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11].

2.2.1.2. MAGHEMITE ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemite é habitualmente formada através da oxidação do $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ embora também possa ser formada através da desidratação dos hidróxidos de ferro contendo apenas os cátions Fe^{3+} dentro da espinela [8]. A cor da maghemite é normalmente castanho.

2.2.1.3. HEMATITE (α -Fe₂O₃)

A hematite cristaliza na estrutura é isoestrutural (ou seja tem uma estrutura cristalográfica semelhante) com o Al₂O₃. Cada célula unitária deste óxido é hexagonal com a estrutura $a=0.5034$ nm e $c=1.375$ nm e contém 6 unidades de fórmulas Fe₂O₃. A estrutura mais recorrente é o empilhamento hexagonal compacto ligeiramente distorcido com aniões O²⁻ na direção c (2.29 Å entre os planos) e com cátions de Fe³⁺ em dois terços dos interstícios octaédricos (ver Figura 2.6) [8].

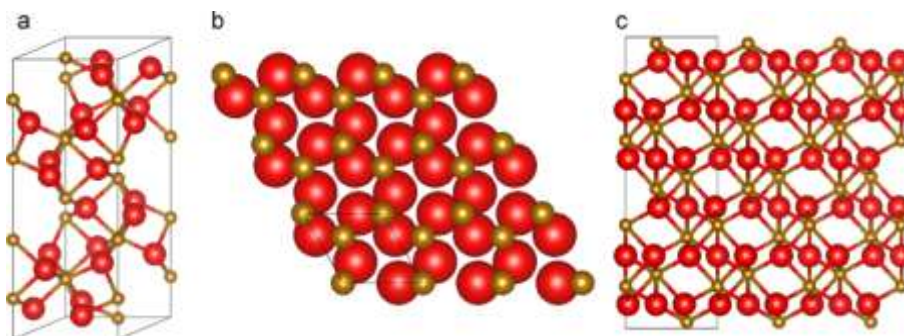


Figura 2.6: Hematite a) célula de unidade hexagonal α - Fe₂O₃ contém 6 unidades da fórmula. Aniões O²⁻ a vermelho e cátions Fe³⁺ castanhos. b) Os cátions Fe³⁺ ocupam 2/3 dos interstícios octaédricos entre os planos hexagonais O₂ fechados. c) Vista lateral da estrutura α -Fe₂O₃ que mostra os cátions de Fe³⁺ não complanar. Note-se que a α - Fe₂O₃ é baseada numa estrutura de aniões hexagonal compacta (i.e. empilhamento ABAB). [8].

Estas partículas geralmente possuem um padrão num gráfico de DRX, onde se podem observar uma diversidade de planos cristalográficos, considerando apenas um composto de ferro, neste caso a hematite. Na Figura 2.7a é apresentado um gráfico de DRX representativo das nanopartículas de Fe₂O₃ e também da fase de goethite (α -FeOOH) publicado por *Chaudhari et al.*, que fez uma investigação das propriedades capacitivas e magnéticas destas partículas para a sua aplicação em supercondensadores [12].

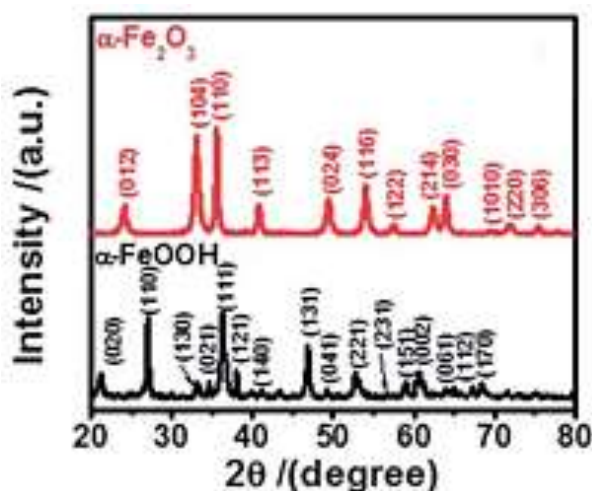


Figura 2.7 Exemplo de um a) DRX de nanopartículas de Fe_2O_3 e de nanopartículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ [12].

Chaudhari et al. [12] refere que o padrão de difração da goethite mostra uma estrutura ortorrômbica (ficha JCPDS nº 29-0713). Os picos de difração a $2\theta = 24,14, 33,02, 35,6, 40,7, 49,4, 54,1, 57,4, 62,4, 63,9, 75,3$ e $77,3$ correspondem aos planos cristalográficos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300), (220) e (306), que podem ser indexado para a fase romboédrica da hematite (JCPDS: 33-0664). *Chaudhari et al.* afirma que o pico característico é forte, o que indica uma estrutura altamente cristalina. Não foram observadas picos característicos relativos a fases indesejáveis tais como $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 , indicando que o precursor $\alpha\text{-FeOOH}$ foi completamente transformado em hematite após ser sujeito a 300°C durante 2 h.

2.2.2. Método de síntese utilizado

2.2.2.1. CO-PRECIPITAÇÃO

A co-precipitação é um dos variados métodos de síntese que se podem utilizar para a formação de nanopartículas de óxidos de ferro. Este método é um dos métodos mais simples de síntese de nanopartículas de magnetite, pois ocorre através da mistura de duas soluções aquosas salinas que contém Fe^{2+} e Fe^{3+} à temperatura ambiente, numa atmosfera inerte, ou a uma temperatura elevada. Quando se pretende ter um tamanho de partícula específico, há que escolher uma solução salina adequada, pois esta é diretamente dependente do tipo de sais utilizado, dos quais se destacam os cloretos, sulfatos e nitratos. Outros parâmetros importantes são a relação utilizada de Fe^{2+} e Fe^{3+} , a temperatura da reação, o valor do pH e da força iónica do meio. Quando se pretende formar partículas monodispersas, geralmente recorre-se ao uso de aditivos orgânicos que podem funcionar como agentes de estabilização e/ou redutores como o álcool polivinílico (PVA). Apesar de frequentemente se usar uma temperatura mais

elevada para fazer a síntese, na co-precipitação a temperatura ambiente pode ser útil quando se quer manter as propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro com dupla composição, ou seja, magnetite e maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [13] .

A utilização de alguns ligantes orgânicos influencia os produtos da co-precipitação. Um dos ligantes mais utilizados é o ião citrato, pois este ajuda a produzir nanopartículas de magnetite mais pequenas (8 nm) em comparação às reações feitas sem ele (14-28 nm), provocando uma melhor dispersão das partículas, assim como um forte desempenho magnético. O ião citrato também pode ser utilizado de modo a prevenir que haja uma oxidação da magnetite e esta se transforme em hematite. Porém, alguns ligantes inorgânicos também podem ser utilizados quando se quer uma modificação do produto final. Por exemplo a amônia e o (ácido fosfórico, H_3PO_4), utilizados como tampão na co-precipitação, formaram diversas nanopartículas de magnetite dispersas em água. De acordo com a literatura estas nanopartículas mostraram ter uma grande estabilidade durante um longo período (> 2 anos de vida útil) [13].

A Figura 2.8 mostra uma imagem de HR-MET de nanopartículas de magnetite obtidas por *Sinan et al.* [11] a partir do método de síntese por co-precipitação.

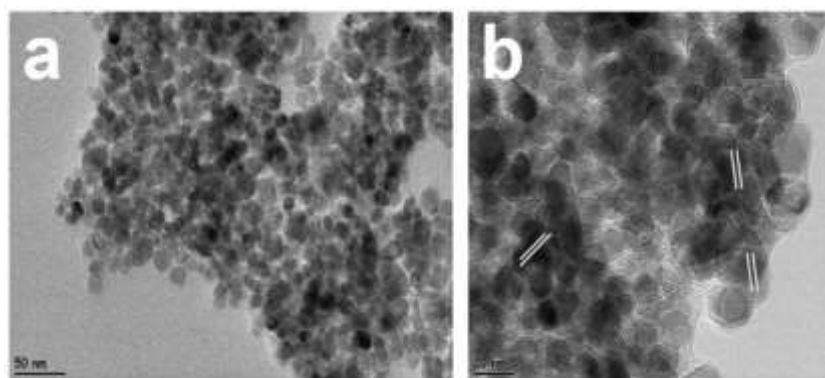


Figura 2.8 HR-MET das nanopartículas de magnetite com resolução a) 50 nm e b) 20 nm [11].

É possível observar que as partículas de magnetite são de morfologia esférica e uniformes, com cerca de 10 nm de diâmetro [11].

2.2.3. Propriedades e aplicações

O Fe_3O_4 é utilizado como elétrodo nesta dissertação devido a algumas propriedades ou características que possui que são valorizadas nos supercondensadores como a elevada capacidade elétrica, o baixo custo, e o facto de ser um recurso abundante com um impacto ambiental muito baixo. Além destas propriedades as suas propriedades magnéticas têm sido muito estudadas pois o Fe_3O_4 pode ser supermagnético e mostrar alta coercividade e baixa temperatura de Curie, assim como uma boa biocompatibilidade [14]. Este material consegue

atingir uma janela de potencial de 1,2 V em solução aquosa, sendo esta tensão superior a outros materiais como os (óxido de rutênio, RuO_2), (óxido de manganês, MnO_2), (óxido de níquel, NiO), (óxido de estanho, SnO_2) e (óxido de cobalto, Co_3O_4), que não ultrapassam 1 V. Esta janela de potencial serve para promover a densidade de energia no supercondensador. Algumas das desvantagens que o Fe_3O_4 possui, tal como os outros metais de transição é a condutividade elétrica baixa e a baixa ciclabilidade (desempenho ao longo dos ciclos) que é atribuída às alterações de volume e agregação das partículas havidas no processo de oxirredução, problemas que podem ser resolvidos com adição de carbono [15].

As características das nanopartículas de magnetite são diretamente dependentes do método de preparação, influenciando assim o tamanho, a forma, a distribuição dos tamanhos, a aglomeração e a reatividade da superfície do material [16]. O Fe_3O_4 tem uma vasta gama de aplicações em diversos campos que vão desde a biomédica em biossensores, como agente de contraste em ressonâncias magnéticas para localização, localizador na terapia da hipertermia tumoral, alvo magnético no sistema de entrega de fármacos [14]. Também já foi utilizado na remoção de arsénico do mar [17]. Tem diversas aplicações no ambiente como a purificação do ar, uso como antimicrobiano para a desinfecção da água, no tratamento da água, para melhoramento do solo, entre outras [13].

2.2.4. Construção do eletrodo com nanopartículas de óxido de ferro

O material de um eletrodo de um supercondensador desempenha um papel vital na determinação do desempenho do dispositivo. Um dispositivo pode ser usado na vida real se tiver alguns atributos importantes como a alta capacidade elétrica, alta taxa de capacidade, e alta estabilidade nos ciclos. Em muitos casos são utilizados diversos materiais como óxidos metálicos ou polímeros condutores, porém o eletrodo a partir de um certo número de ciclos (> 10000) perde a capacidade de retenção da capacidade elétrica. De modo a solucionar este problema, o eletrodo terá de ser modificado. Através da compreensão do mecanismo de armazenamento de carga, transporte de iões e dos locais ativos eletroquímicos, a superfície do material pode ser adaptada de acordo com as necessidades. O ideal será a criação de um eletrodo composto que incorpore carbono, óxido metálico e polímero condutor ou outras combinações, assim como uma modificação que garanta elevada área específica ao nível da nanoestrutura do eletrodo [7].

A nanoestrutura é um objeto de tamanho intermédio entre as estruturas moleculares e microscópicas (tamanho micrométrico) [7]. Para descrever as nanoestruturas é necessário ter em conta a nanoescala em que estão inseridas, sendo a nanoescala é um termo atualmente usado quando se quer referir a escalas de tamanho no intervalo de 1-100 nm. Com base neste intervalo, as dimensões mais baixas como as nanopartículas (definidas em nanoescala a três dimensões), nanofibras/nanotubos (definidos a duas dimensões) e nanoplacas (definidas a uma dimensão, como por exemplo o grafeno) mostraram-se como formas eficientes para o armazenamento de energia. Como consequência do seu tamanho, a nanoescala implica que

haja uma grande relação superfície/volume (sendo inversamente proporcional à escala de comprimento), mostrando que a superfície é mais relevante e tem um papel aprimorado no que toca ao armazenamento capacitivo (uma vez que a capacidade elétrica é diretamente proporcional à área) [1]. Na Figura 2.9 é mostrada as diferentes dimensões da nanoescala [7].

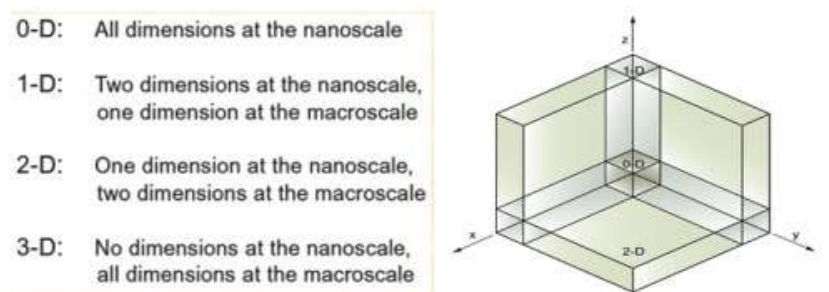


Figura 2.9 Diferentes dimensões da nanoescala [7].

A Figura 2.9 mostra as diferentes dimensões da nanoescala, onde se destacam as 0D, 1D, 2D e 3D. Estas dimensões da nanoescala têm como base o carbono, que é o material onde é mais fácil visualizar estas dimensões, devido à sua complexidade [7]. Na Tabela 2.3 é possível ver as várias categorias da nanoescala e assim identificar o produto obtido através dos exemplos dados.

Tabela 2.3: Representação da nanoescala [7].

Categoria	Propriedades	Exemplo
0D	Os materiais de zero dimensões incluem materiais nano-aglomerados e nano-dispersões. Nenhuma das dimensões da estrutura está fora da nanoescala. A forma esférica das partículas garante maior exposição.	Conjuntos de nanopartículas, pontos quânticos, nano-pontos, esferas ocas, esferas sólidas e pontos quânticos de núcleo-concha (core-shell).
1D	Os materiais de 1D têm um impacto profundo na área de superfície. Apenas uma dimensão da estrutura está fora da nanoescala.	Nano-fios, nano-varas, nanotubos, nano-ciclos, nanofita, etc.
2D	As nanoestruturas de 2D têm duas dimensões fora da faixa de tamanho nanométrico. As estruturas 2D apresentam uma maior área de superfície e têm um volume insignificante. Esta propriedade é muito útil pois permite o aumento do contacto do eletrólito	Revestimentos, multicamadas de filme fino, nano-folhas, nano-paredes, estruturas ramificadas, nano-prismas, nanoplaquetas.
3D	As estruturas em 3D porosas dos materiais ativos permitem fornecer uma grande área de superfície, caminhos bem definidos para acesso eletrolítico e estabilidade mecânica para elétrodos supercapacitivos eficientes. Estas podem fornecer uma boa estrutura de suporte e atuar como coletores eficientes.	Espumas metálicas, nanocônes, nano-flores, etc.

Para a construção do elétrodo foram utilizadas espumas de níquel que serviram como suporte para as diferentes nanopartículas de óxido de ferro que foram produzidas. As espumas de níquel têm sido recentemente utilizadas, pois possuem uma estrutura mecânica altamente estável e porosa. Estas espumas metálicas têm como função o suporte do material ativo que pode variar entre óxidos metálicos, grafeno, polímeros condutores e hidróxidos. A estrutura da espuma é 3D, o que permite uma condutividade superior e uma arquitetura porosa que ajuda na interface elétrodo/eletrólito e no transporte da carga. A difusão iônica é facilitada nesta espuma devido à nanoestrutura porosa. Nesta espuma os materiais ativos podem ser incorporados por diversos métodos de síntese tais como a eletrodeposição, o processo hidrotermal ou simplesmente por pressão. Para além da sua função de suporte, a espuma também pode atuar como coletor de corrente [7].

2.2.5. Eletrólito

O eletrólito é um meio que desempenha um papel importante e fundamental no desempenho e nos parâmetros de um supercondensador. A capacidade do supercondensador pode ser calculada com base na concentração e na quantidade do eletrólito. Este meio pode influenciar diretamente a tensão de operação de um supercondensador, por isso é importante que este possua uma grande condutividade [7]. Num supercondensador com elétrodos de óxidos, o eletrólito desempenha uma função muito importante no desenvolvimento das reações redox, necessárias para o armazenamento de carga e densidade de energia no seu todo. A escolha do eletrólito pode variar entre os aquosos, orgânicos e líquidos iônicos onde é tida a consideração a condutividade elétrica destes assim como o tamanho dos íões e a estabilidade eletroquímica. Nos supercondensadores o eletrólito liga um elétrodo a outro. Os supercondensadores são polarizados e devem funcionar com a polaridade correta, sendo esta controlada através do *design* com elétrodos assimétricos ou simétricos e por um potencial aplicado durante o processo de fabrico [6].

Existem dois tipos de eletrólitos, os orgânicos que permitem fornecer tensão aos supercondensadores porém possuem um alto custo, e os aquosos, que são baseados em ácidos fortes, soluções alcalinas fortes ou soluções neutras e permitem uma maior condutividade, menor resistência, pequeno tamanho iônico e um amplo fornecimento de prótons. Neste tipo de eletrólitos a janela de potencial pode vir a ser alterada entre 1,23 V para soluções alcalinas ou ácidas e 1,6 V para soluções neutras [7]. Nesta dissertação foi utilizado um eletrólito aquoso alcalino baseado em hidróxido de potássio (KOH) que é um meio adequado para provocar reações redox em óxidos.

Nas figuras (Figura 2.10 e Figura 2.11) são apresentadas as curvas típicas do Fe_3O_4 em KOH, que para concentrações de eletrólito de 3M KOH, mostram um comportamento característico no que diz respeito às reações redox que ocorrem.

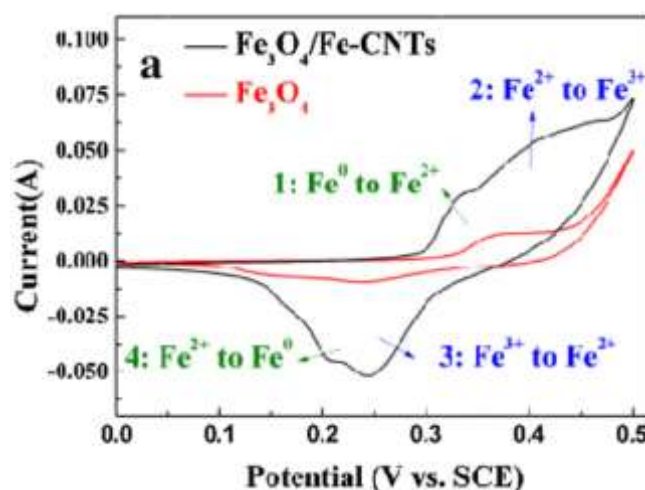
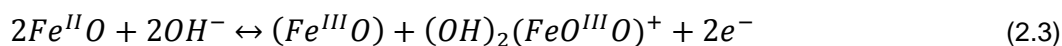
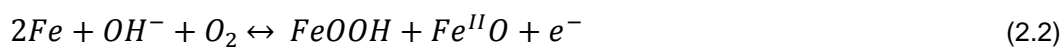


Figura 2.10 Voltamogramas cíclicos do Fe_3O_4 e do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe-CNTs}$ em 3M KOH a 10 mV/s [18].

Na Figura 2.10 é apresentado o voltamograma cíclico para o Fe_3O_4 e o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ -Nanotubos de Carbono (CNTs) [18]. É possível observar que a adição de nanotubos de carbono aumenta bastante a corrente elétrica em relação ao Fe_3O_4 , para a mesma velocidade de varrimento. Os vários picos redox apresentados indicam uma forte capacidade pseudocapacitiva dos nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ -CNTs, sendo esta pseudocapacidade proveniente de reações farádicas relacionadas com as reações redox dos íons divalentes de ferro. O recurso eletroquímico dominado por um par de picos redox bem definidos (pico 1 e 4: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^0$) coexistindo com outros picos (pico 2 e 3: $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$), indica que o eletrodo de nanocompósito sofreu uma transformação de estado de valência dentro da janela de potencial de 0 a 0,5 V. A pseudocapacidade do nanocompósito e do Fe_3O_4 no eletrólito de KOH tem origem nas reações redox entre o Fe, Fe^{2+} e Fe^{3+} como mostram as equações (2.2) e (2.3) [18]:



Sun et al. [18] através da utilização de um compósito de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ -CNTs conseguiu obter uma capacidade elétrica máxima de 1065 F/g em 1 A/g e 595,2 F/g em 5 A/g, mostrando assim a importância da utilização do carbono para um melhor desempenho do eletrodo para a utilização num supercondensador.

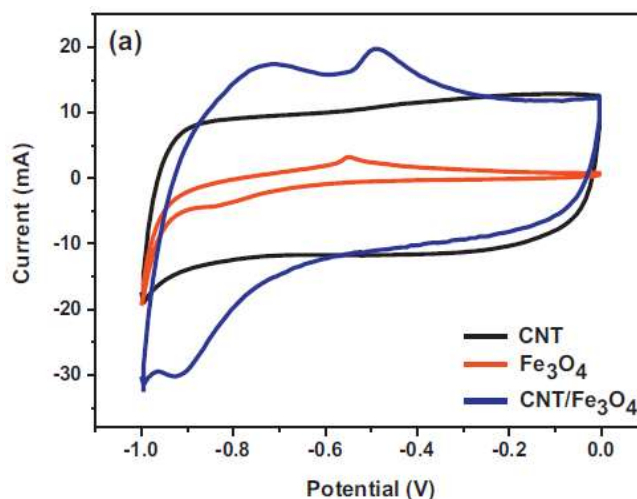


Figura 2.11 Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos compósitos de CNTs, Fe_3O_4 e CNT/ Fe_3O_4 a 10mV/s em 6M KOH [19].

Na Figura 2.11 é possível observar o comportamento capacitivo dos CNTs na dupla camada, apresentando formas retangulares simétricas, mostrando assim que estes podem servir como bons coletores de corrente. Tanto a curva de Fe_3O_4 como a de CNT/ Fe_3O_4 apresentam um par de picos redox que correspondem às reações redox na superfície entre

Fe^{2+} e Fe^{3+} , indicando uma contribuição de pseudocapacidade do Fe_3O_4 . A curva VC do composto CNT/ Fe_3O_4 apresenta uma forma retangular inclinada e possui um pico de corrente 4 vezes superior ao valor do Fe_3O_4 puro, mostrando-se assim evidente que o comportamento do nanocompósito resulta de efeitos sinérgicos entre os dois componentes. A grande área de superfície do compósito permite que as nanopartículas de Fe_3O_4 estejam bem dispersas na nanoestrutura deste, ajudando assim a fornecer locais mais acessíveis para a intercalação/absorção dos elétrons e íons no eletrólito [19].

Guan et al. [19] através da utilização de um compósito de CNT/ Fe_3O_4 conseguiu obter uma capacidade elétrica máxima de 117,2 F/g, nos CNTs uma capacidade elétrica máxima de 80,1 F/g e no eletrodo de magnetite uma capacidade elétrica máxima de 36,1 F/g, sendo este valor superior justificado com a utilização de um método de produção diferente, como o hidrotermal, na síntese das nanopartículas de magnetite obtidas.

Pode concluir-se assim que a utilização de carbono pode vir a ser uma mais-valia na utilização em supercondensadores à base de óxidos de ferro num futuro próximo.

O objetivo principal a atingir no presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um eletrodo de magnetite, pequeno e flexível que pudesse ser utilizado num dispositivo de armazenamento de energia do tipo supercondensador. Para alcançar este objetivo foram produzidas nanopartículas de óxido de ferro que posteriormente foram analisadas e estudadas com base em testes potenciodinâmicos. Com base nestes testes foram calculados os parâmetros gerais de um eletrodo para um supercondensador como a massa de material ativo, a densidade de corrente e a capacidade elétrica, mostrando assim as potencialidades deste novo eletrodo.

Capítulo 3 Experimental

Neste capítulo serão apresentados os materiais, métodos e técnicas de caracterização utilizadas no fabrico de elétrodos de óxido de ferro usados nos elétrodos para armazenamento de energia.

3.1. Materiais

Os reagentes químicos utilizados na preparação das nanopartículas de Fe_3O_4 foram: cloreto de ferro tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$ da Honeywell), cloreto de ferro (III) anidro (FeCl_3 , 98% da Alfa Aesar), Solução de amónia (NH_4OH , 25% da Merck Millipore) e filtros de nanopartículas (tamanho do poro de $0,22 \mu\text{m}$ da Millipore). Para a construção do eletrodo foi utilizado carbono ativado (Carbon Black, acetylene, 99,9% da Alfa Aesar), Politetrafluoroetileno (PTFE, 60 wt% disperso em água da Sigma-Aldrich), etanol (96% da Sigma-Aldrich) e espuma de níquel (Espessura de 0,9 mm, 93% de porosidade da GoodFellow) e para os testes eletroquímicos efetuados utilizou-se hidróxido de potássio (KOH, Merck). De modo a evitar a formação de outras fases de óxidos de ferro a solução foi desarejada com azoto gasoso (N_2 , Linde).

3.2. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro

As nanopartículas de óxido de ferro foram obtidas através do método de co-precipitação semelhante ao descrito por *Fallahiarezoudar et al.* [20]. Foi utilizada uma solução de 0,02 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que foi misturada com uma solução de 0,01 M de FeCl_3 (razão molar de 2 para 1). Depois de preparadas as soluções mediu-se o pH de cada uma das soluções. Sendo o valor de pH de 2,97 para a solução de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e de 2,27 para a solução de FeCl_3 . Juntou-se 50 ml de cada uma das soluções e desarejou-se com azoto (N_2) a mistura durante 5 minutos. Posteriormente aqueceu-se a solução até atingir os 30°C e mediu-se de novo o pH. O valor de pH medido foi de 1,90. De seguida adicionou-se 7 ml de uma solução de Amónia (25%) de modo a obter uma suspensão com um pH de 10,20. Depois de arrefecida a suspensão foi filtrada e deixou-se as nanopartículas a secar num exsiccador durante 24 horas.

Foi produzida adicionalmente uma síntese semelhante à anterior que em vez de 7 ml de amónia se utilizou 1 ml de 1 M KOH mais 1 ml de 6 M KOH, de forma a atingir o $\text{pH}=12,5$ aos 30°C .

Foram também produzidas outras nanopartículas de óxido de ferro com apenas um reagente. Para tal, foi usada uma solução de 0,02 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com pH de 2,97. A solução foi desarejada com azoto (N_2) durante 5 minutos e aquecida até atingir os 30°C . De seguida adicionou-se 7 ml de uma solução de Amónia (25%) e obteve-se suspensão com pH de 10,46. Depois de arrefecer, filtrou-se a suspensão obtendo-se nanopartículas. Posteriormente deixou-se a secar as nanopartículas produzidas num exsiccador durante 24 horas.

Para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro com características físico-químicas semelhantes às produzidas com $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 , estas foram expostas a um tratamento térmico de oxidação ao ar a 200°C durante 3 horas.

De forma a observar a diferença de cor entre as nanopartículas produzidas foi tirada numa

lupa uma macrografia (Figura 3.1).

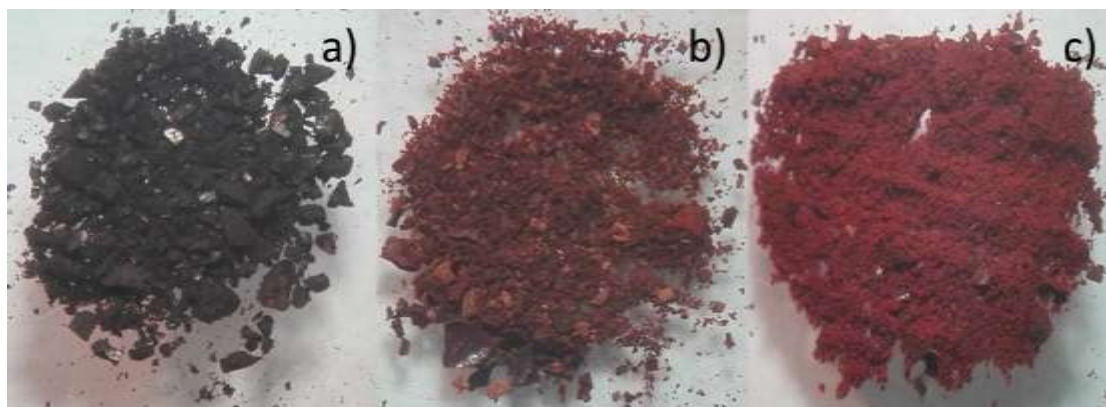


Figura 3.1: Óxidos de ferro produzidos com a) mistura de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 , b) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e c) mistura de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 .

3.3. Preparação dos elétrodos

Para a preparação dos elétrodos foi necessária a preparação de uma tinta. Para a preparação da tinta foram utilizadas 25 mg de Carbon Black ao que se juntou 3 ml de Etanol de forma a obter uma suspensão homogênea dispersas. Depois foi adicionado 200 mg de nanopartículas de óxido de ferro e a suspensão foi homogeneizada usando uma vareta de vidro. Por fim junta-se à mistura 25 mg de PTFE, formando um rácio de 8:1:1 (80% de material ativo, 10% de Carvão ativado e 10% de PTFE) [21], e mexe-se vigorosamente com uma vareta de vidro. De seguida procedeu-se a preparação do eletrodo para isso, pesou-se uma espuma de níquel com uma área de superfície de 1 cm^2 e fez-se a sua imersão na tinta previamente produzida. Depois de preparado o eletrodo colocou-se o mesmo numa estufa a 60°C durante 1h para fazer a cura. Foi feito um controlo de massa ativa do eletrodo após a cura.

3.4. Caracterização físico-química

A avaliação da estrutura das nanopartículas foi realizada por difração de raios-X e por difração de elétrons. A avaliação da morfologia, tamanho e distribuição de nanopartículas foi realizada por microscopia eletrónica de transmissão (MET).

3.4.1. Difração por raios-X

A difração por raios-X (DRX) é uma das técnicas de análise que permite analisar a estrutura cristalina de um material. A estrutura cristalina envolve o arranjo atômico enquanto a microestrutura envolve os constituintes estruturais (composição, fases) [22].

O processo de difração consiste na interferência construtiva de raios-X monocromáticos numa amostra cristalina. Estes raios-X são gerados através de um tubo de raios catódicos filtrados para produzir radiação monocromática, que é direcionada e concentrada na amostra a ser analisada. A interação entre os raios incidentes com a amostra produz uma interferência construtiva (e um raio difratado), quando as condições satisfazem a Lei de *Bragg* equação (3.1) [23]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração. Este último parâmetro é o componente chave de toda a difração pois esta técnica depende do ângulo entre os raios incidentes e os difratados para definir o material [23].

Ao incidir os raios-X na amostra através de um intervalo de ângulo (2θ) definido pelo utilizador através dos parâmetros de rede, todas as direções do material são alcançadas por estes. A conversão dos picos de difração e a distância interplanar permitem a identificação do material, porque cada material possui apenas um único conjunto de planos únicos. A difração do pó é monocromática e pode variar de acordo com os instrumentos utilizados [23].

O difratómetro de raios-X consiste em três elementos básicos: um tubo de raios-X, um suporte para a amostra e um detetor de raios-X. Os raios-X são gerados através de um tubo de raios catódicos por aquecimento de um filamento onde se produzem os eletrões, acelerando-os em direção a um alvo, através da aplicação de uma tensão, bombardeando o material alvo com estes eletrões. Quando os eletrões obtêm energia suficiente para desalojar os eletrões do material alvo, são produzidos os espectros de raios-X característicos. Para padrões de pó típicos, os dados dos espectros normalmente são coletados entre o 2θ de $\sim 5^\circ$ a 70° , sendo estes ângulos previamente escolhidos antes do varrimento dos raios-X [23].

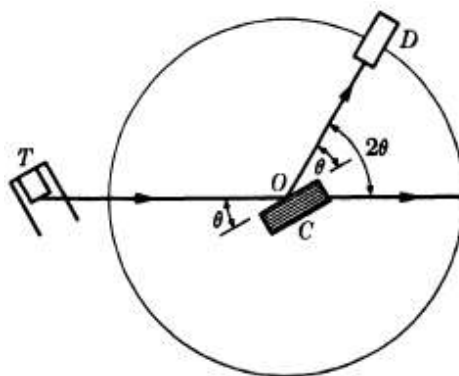


Figura 3.2: Espectrómetro de raios-X, [24].

Na Figura 3.2 é apresentado um espectrómetro de raios-X. Neste equipamento os raios-X do tubo T vão incidir sobre um material C, que pode ser ajustado em qualquer ângulo (θ) desejado em relação ao feixe incidente, girando em torno de um eixo até à origem (O). D é um detector de raios-X que serve de contador e é utilizado para medir a intensidade dos raios-X. Este detector pode ser rodado em torno de um eixo e ajustado em qualquer posição no ângulo desejado. Experimentalmente o material é posicionado de modo a que os seus planos de difração façam um ângulo com o feixe incidente e D é ajustado ao correspondente ângulo 2θ [24].

Para a caracterização por DRX foi utilizado o difratômetro Bruker D8 Advance Powder (Figura 3.3) com detetor Linxeye-Xe do Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico [25]. Os difratogramas foram obtidos entre os ângulos 2θ de 15° e 65° , sendo estes os valores mais comuns encontrados na literatura [26].



Figura 3.3: Difratômetro Bruker D8 Advance Powder do IST, [25].

3.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada com o objetivo de analisar a morfologia dos materiais obtidos. Este tipo de microscopia permite a observação de detalhes à escala atômica, devido ao tamanho do feixe de elétrons transmitido possuir um tamanho inferior ao dos átomos. [27].

Esta técnica tem como base a emissão de um feixe de elétrons de alta energia numa amostra de material. As interações que ocorrem entre os elétrons e os átomos podem ser usadas para observar as características estruturais do cristal, assim como os deslocamentos e os limites de grão [28].

O MET opera nos mesmos princípios básicos do microscópio de luz convencional, porém usa elétrons em vez da luz. Como o comprimento de onda dos elétrons é muito menor do que o da luz, a resolução ideal alcançável para imagens MET é muitas ordens de grandeza acima da resolução do microscópio convencional. Assim, os MET podem revelar os melhores detalhes da estrutura interna, sendo em alguns casos tão pequenos quanto os átomos individuais [28].

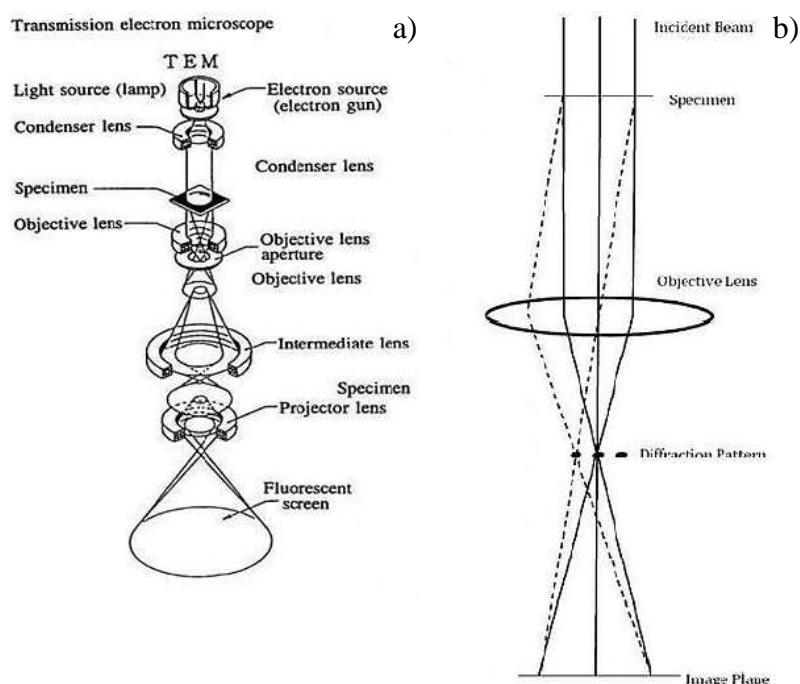


Figura 3.4: a, b) Representação esquemática da constituição do MET onde é apresentado o percurso do feixe de elétrons [28].

Para formar uma imagem o feixe de elétrons, proveniente do canhão de elétrons, é focado numa amostra através de um feixe pequeno, fino e consistente através da lente do condensador (Figura 3.4a). O feixe incide sobre a amostra e esta é transmitida dependendo da espessura e transparência da amostra aos elétrons [28].

De forma a obter uma difração, a Figura 3.4b mostra uma representação esquemática do

feixe de elétrons de um MET, onde se observa este feixe a descer a coluna até atingir o plano onde a imagem é apresentada. À medida que os elétrons passam pela amostra, estes são dispersos através do potencial electrostático existente nesta. Depois de passar pela amostra, os elétrons passam através da objetiva eletromagnética que converge todos os elétrons dispersos de um ponto da amostra para um ponto na imagem. Além disto esta figura mostra uma linha a tracejado onde os elétrons que estão dispersos na mesma direção da amostra são coletados num único ponto. Este é o plano focal traseiro da lente objetiva e é onde o padrão de difração é formado. A amostra para ser analisada por MET deve ser suficientemente fina, de modo a transmitir os elétrons suficientes para formar uma imagem com perda mínima de energia. Logo, a preparação da amostra é um aspeto fundamental na análise por MET [28].

Através da utilização de um MET é possível fazer a difração de elétrons de forma a analisar a estrutura de um material através das difrações obtidas em forma de anel. A difração de elétrons tem algumas vantagens em relação à difração de raios-X das quais se destacam: o comprimento de onda (λ) dos elétrons da amostra é inferior à maioria das radiações raios-X, a dispersão eletrónica é superior quer com os núcleos quer com os átomos da amostra e por fim a facilidade em mudar de direção o feixe de elétrons [27].

Para amostras policristalinas, como por exemplo a magnetite (Figura 3.5) [18], um padrão de difração em MET apresenta uma família de planos (hkl) com anéis constituídos por pontos de intensidade e largura variável consoante o tamanho do grão analisado. Em grãos com um tamanho muito reduzido (inferior a 10 nm), os pontos dos anéis agrupam-se e formam um círculo contido em cada plano, contrastando com os conjuntos de pontos mais discretos que correspondem a tamanhos de grão superiores. A espessura do anel vai engrossando à medida que o tamanho de grão decresce, mostrando que a representação dimensional de um determinado grão cristalino no espaço real é inversamente proporcional à sua representação na difração [27].

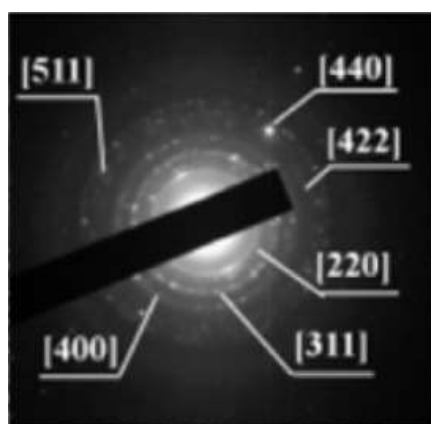


Figura 3.5: Padrão de difração de elétrons de uma magnetite onde é possível visualizar os diferentes anéis e as correspondentes às difrações pertencentes às diferentes famílias de planos atômicos que constituem a amostra [18].

Uma das formas de identificar um padrão de difração, é a observação dos arcos nos anéis, isto significa que o anel torna-se mais luminoso para uma determinada região angular fruto de uma orientação preferencial dos grãos cristalinos [27].

Na caracterização por MET foi utilizado o equipamento Hitachi H-8100 (Figura 3.6) do Instituto Superior Técnico. Este microscópio emite um feixe de eletrões com uma tensão de aceleração entre 75 e 200 kV através de um filamento de Tungsténio (W) [29].



Figura 3.6: Microscópio eletrónico de transmissão utilizado no IST [29].

A MET foi a técnica utilizada para analisar morfologia e o tamanho das nanopartículas de óxidos de ferro. Nesta amostra foi utilizado etanol absoluto de forma a dispersar as nanopartículas, sendo posteriormente colocada numa grelha de cobre perfurada. Todos os testes foram feitos a uma tensão de aceleração de 200 kV [30].

3.5. Caracterização eletroquímica

A avaliação eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica com o auxílio de um potenciostato.

3.5.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica que mede a corrente que se desenvolve numa célula eletroquímica [31]. O registo da voltametria em que é medida a corrente em função da tensão, denominado voltamograma, apresenta uma facilidade de leitura e interpretação do processo de oxidação e redução assim como noutros processos de transferência de carga [32].

Esta técnica consiste no varrimento de um potencial do elétrodo de trabalho que se

encontra imerso num eletrólito onde é medida a corrente que varia em função do tempo [31]. As medidas são sempre comparadas com um elétrodo de referência que poderá ser, saturado de calomelanos (o usado neste trabalho), elétrodo normal de hidrogénio, elétrodo prata/cloreto de prata, entre outros [32].

O potencial pode ser medido para valores positivos e negativos conforme os valores colocados como potencial inicial (E_i) e potencial final (E_f). Os eletrólitos utilizados em óxidos podem ser aquosos dentro dos aquosos podem ser alcalinos, ácidos ou básicos. [32]. O objetivo do eletrólito é o fornecimento dos iões aos elétrodos durante o processo de oxidação-redução [31].

A corrente medida neste trabalho é uma corrente farádica que provém da transferência de carga heterogénea na interface elétrodo-eletrólito. Para medir a corrente utilizou-se um sistema composto por uma célula de três elétrodos. Segundo esta configuração a corrente passa entre um elétrodo auxiliar, ou contra elétrodo e o elétrodo de trabalho, o diminuindo assim a corrente no elétrodo de referência e obter um sinal. De modo a minimizar a resistência da solução, nos testes deve-se aproximar o elétrodo de trabalho do elétrodo de referência tanto quanto possível por meio de uma célula de teste ver Figura 3.7. [32]. Para obter o sinal enviado pelo elétrodo de referência foi utilizado um potencióstato, dispositivo eletrónico utilizado para produzir um potencial através de uma fonte de alimentação de corrente contínua (CC) [31].

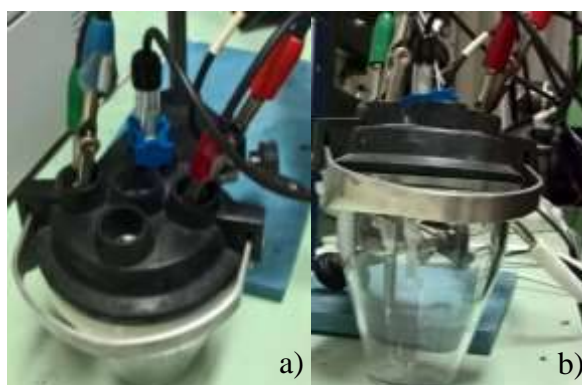


Figura 3.7: a, b) Célula de teste usada para fazer os testes eletroquímicos.

Numa voltametria é possível ter três tipos de situações limite, das quais se destacam os casos reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis, conforme a Figura 3.8 [33].

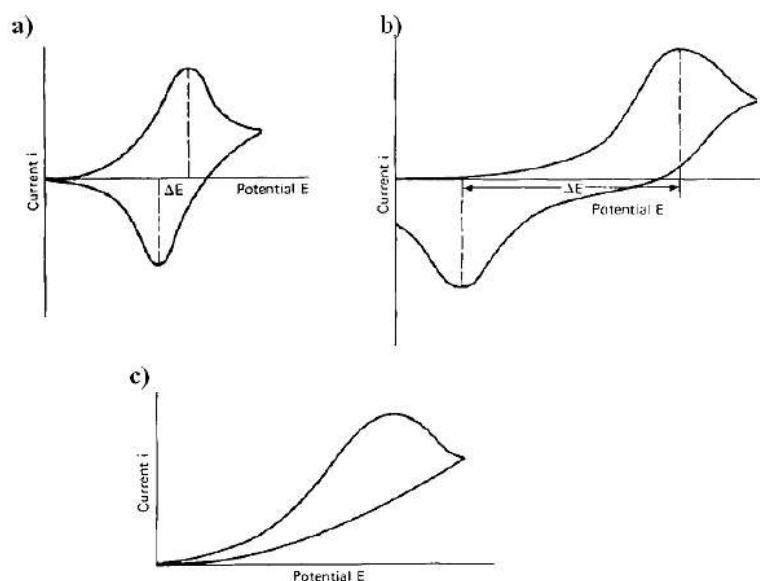


Figura 3.8: Voltamogramas para processos: a) reversíveis, b) quase-reversíveis e c) irreversíveis, [33].

Como as nanopartículas de óxido de ferro tendem a apresentar processos reversíveis será um voltamograma deste tipo estudado como exemplo. Um processo reversível é um processo no qual a velocidade de transferência de carga heterogénea é tão elevada que se estabelece um equilíbrio dinâmico à superfície do eletrodo. Por outro lado, como a experiência é feita com um eletrodo numa solução em repouso, a corrente é apenas influenciada pela difusão. Um voltamograma típico de uma reação redox reversível é apresentado na Figura 3.9 [32].

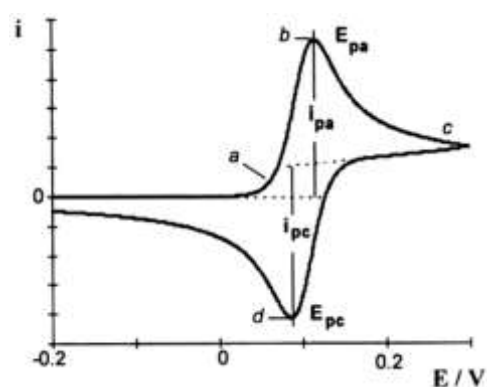


Figura 3.9 Voltamograma cíclico para a oxidação reversível de uma amostra A [32].

A Figura 3.9 mostra um voltamograma cíclico para uma reação redox reversível de uma amostra A onde se pode determinar com base no gráfico os potenciais anódicos (E_{pa}) e

catódicos (E_{pc}) [32]. A VC pode ser usada para estudar informações qualitativas e quantitativas sobre processos eletroquímicos em várias condições, como a presença de intermediários nas reações de oxidação-redução e a reversibilidade de uma reação [31]. Neste trabalho usou-se a corrente anódica para relacionar a influência da massa de material ativo com a capacidade do eletrodo.

Os voltamogramas cíclicos foram conduzidos no potencióstato *Gamry* através de um arranjo a três eletrodos, num eletrólito alcalino aquoso de 6 M KOH, à temperatura ambiente, com um eletrodo de óxido de ferro como eletrodo de trabalho, um eletrodo saturado de calomelanos (SCE) como eletrodo de referência e uma folha de platina como contra eletrodo. As amostras foram testadas a uma velocidades de varrimento de 10 mV/s, em duas janelas de potencial -0,8 a 0 (negativa) V vs SCE e 0 a 0,4 (positiva) V vs SCE, respetivamente. As janelas de potencial foram escolhidas conforme os valores para o eletrodo de calomelanos encontrado na literatura [34].

Capítulo 4 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados relativos à caracterização das nanopartículas de óxidos de ferro obtidas com base na síntese descrita no Capítulo 3. Nesta secção vão ser apresentados os resultados da caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica. Na caracterização estrutural e morfológica vão ser discutidos os resultados acerca da fase e estrutura obtidos pela técnica de difração de raios-X e por difração por elétrons, assim como a morfologia das partículas que foi obtida através da técnica de microscopia eletrónica de transmissão. Na caracterização eletroquímica vão ser discutidos os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica que permitiu avaliar o comportamento eletroquímico e o desempenho capacitivo dos elétrodos fabricados.

4.1. Caracterização estrutural e morfológica

4.1.1. Efeito do agente alcalino

A estrutura cristalina obtida foi examinada por difração de raios-X (DRX) e os espectros de difração são apresentados na Figura 4.1. Os picos de difração intensos de Fe_3O_4 indicam a presença de uma estrutura altamente cristalina, o que ajudará a obter um melhor desempenho na estabilidade dos ciclos de um supercondensador.

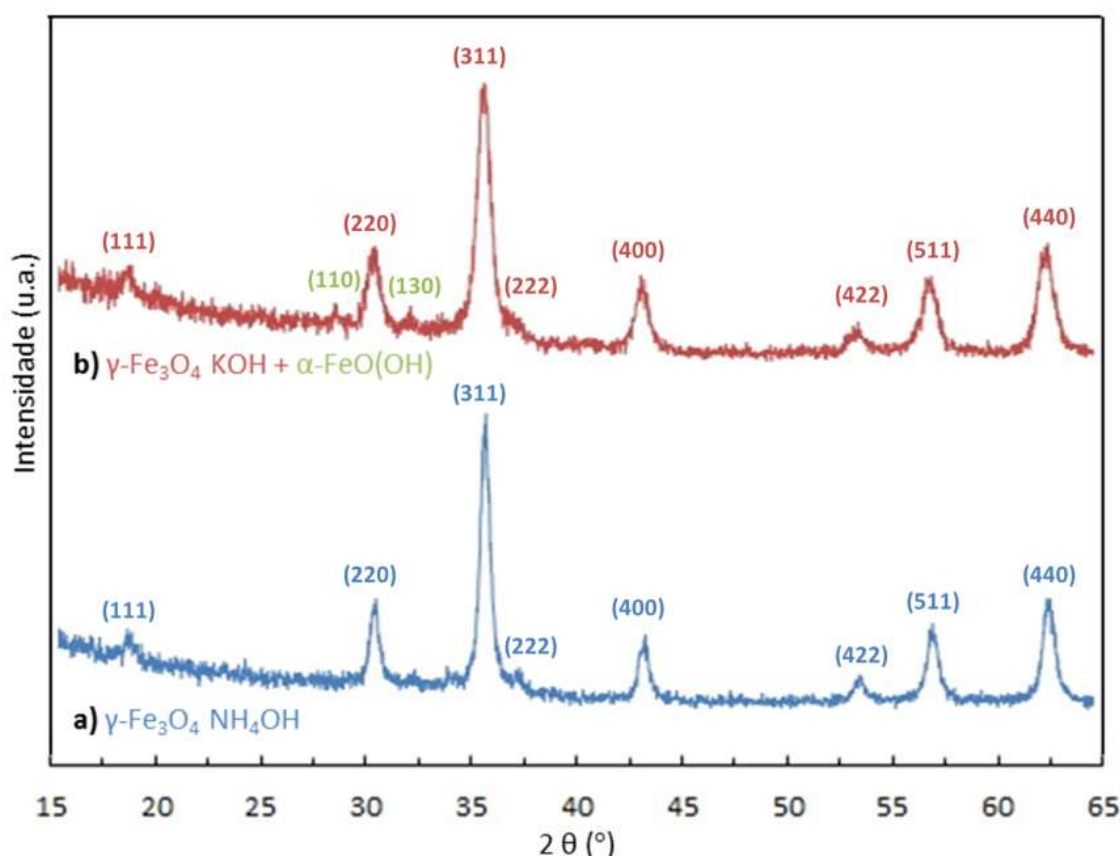


Figura 4.1: Difração de raios-X das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ produzidas com cloreto de ferro (II) e (III) e com a) NH_4OH e b) KOH .

De acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X para as nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas com NH_4OH (Figura 4.1a) observa-se no espectro de difração, picos a $2\theta = 18,46, 30,15, 35,57, 37,03, 43,21, 53,46, 57,23$ e $62,84^\circ$ que são referentes aos planos cristalográficos com os índices de Miller (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respetivamente. Os planos cristalográficos obtidos estão associados à fase cristalina magnetite (Fe_3O_4) e correspondem ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ dos cristais cúbicos de estrutura cúbica de face centrada (ficheiro JCPDS, N°. 19-0629).

De acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X para as nanopartículas de γ - Fe_3O_4 sintetizadas com KOH (Figura 4.1b) observa-se no espectro de difração picos de difração a $2\theta = 18,48, 30,25, 35,51, 37,27, 43,10, 53,63, 57,15$ e $62,80^\circ$ que são referentes aos planos cristalográficos com os índices de Miller (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respetivamente. Os planos cristalográficos obtidos são similares mas para a magnetite precipitada por KOH (Figura 4.1b) nota-se uma baixa cristalinidade em relação à magnetite precipitada por NH_4OH , com picos menos intensos para os planos (220), (311), (422) e (511), e revela um ligeiro desfasamento em 2 teta, mais evidente para os planos (422) e (511). Na Figura 4.1 nota-se que as nanopartículas precipitadas na presença de KOH não apresentam o pico (222). Observa-se o aparecimento de dois picos a $2\theta = 21,4, 33,5^\circ$ que são referentes aos planos cristalográficos com os índices de Miller (110), (130) e correspondem a uma estrutura hexagonal compacta compatível com a goethite (ficheiro JCPDS, Nº. 81-0463). *Helene* [35] obteve nanopartículas com estrutura cristalina de goethite através da utilização do método de co-precipitação, mostrando resultados muito semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Não foram detetadas outras formas cristalinas de óxido de ferro no espectro de DRX da Figura 4.1a, como a maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), muitas vezes consideradas fases indesejáveis e como tal impurezas. Os resultados obtidos sugerem que a ausência destas fases cristalinas é devida à utilização da amónia como agente alcalino na preparação dos óxidos de ferro. *Gribanov et al.* [36] afirma que a utilização de um agente alcalino adicionado lentamente a uma solução trivalente de óxidos de ferro permite a precipitação destes óxidos em sais, obtendo assim um sedimento magnético de cor escura, sendo esta reação possível se apenas se precipitarem pequenos volumes de solução. *Gribanov et al.* [36] também afirma que a mistura intensiva é essencial para manter um pH da solução elevado durante a reação, de modo a que todas as partículas de hidróxido de ferro sejam transformadas em magnetite. A utilização de uma base como a amónia, segundo *Sodipo et al.* [37], inibe a formação de goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), ao contrário da utilização de bases fortes como o NaOH, KOH e LiOH. *Gribanov et al.* [36] mostra que a síntese à temperatura ambiente 30°C (cerca de 307 K) também influencia a precipitação da magnetite, afirmando que a partir desta temperatura a reação que leva à precipitação da magnetite é mais rápida e demora cerca de 2 minutos a formar a suspensão de partículas. Este também foi o tempo médio das precipitações utilizadas nas sínteses efetuadas neste trabalho. Além disso, a formação das nanopartículas pode ser afetada por diversos fatores, segundo *Mirabello et al.* [26], tal como a temperatura de síntese, a concentração de ferro, o tipo de base utilizada, o valor de pH e a força iónica do meio de precipitação.

De acordo com a literatura *Sinan et al.* [11] utilizou o método de síntese de co-precipitação e obteve resultados muito semelhantes aos obtidos na análise por DRX, tendo identificado todos os picos relevantes da magnetite. Outros investigadores como *Mascolo et al.* [16] utilizaram um pH da solução semelhante ao utilizado neste trabalho de modo a controlar parâmetros como a nucleação e o crescimento das nanopartículas de magnetite e tendo obtido um espectro de difração de DRX muito semelhante ao obtido, quando foi feita a co-precipitação

com adição rápida de hidróxido de sódio, numa solução mista de cloretos de ferro. Face ao exposto é de realçar que o efeito do agente alcalino na síntese de óxidos de ferro é ainda um assunto em aberto na literatura.

4.1.2. Óxidos de ferro sintetizados com cloreto de ferro (II) na presença de amónia

Utilizando a amónia como agente alcalino foram feitas sínteses com diferentes tipos de cloreto de ferro (ver Capítulo 3), tendo sido utilizada uma amostra não tratada termicamente e outra tratada termicamente a 200 °C (em 4.1.3).

A estrutura cristalina obtida foi examinada por difração de raios-X (DRX) em que os difratogramas dos óxidos de ferro não tratados termicamente são apresentados na Figura 4.2. Os picos de difração intensos indicam a presença de uma estrutura altamente cristalina de óxidos de ferro.

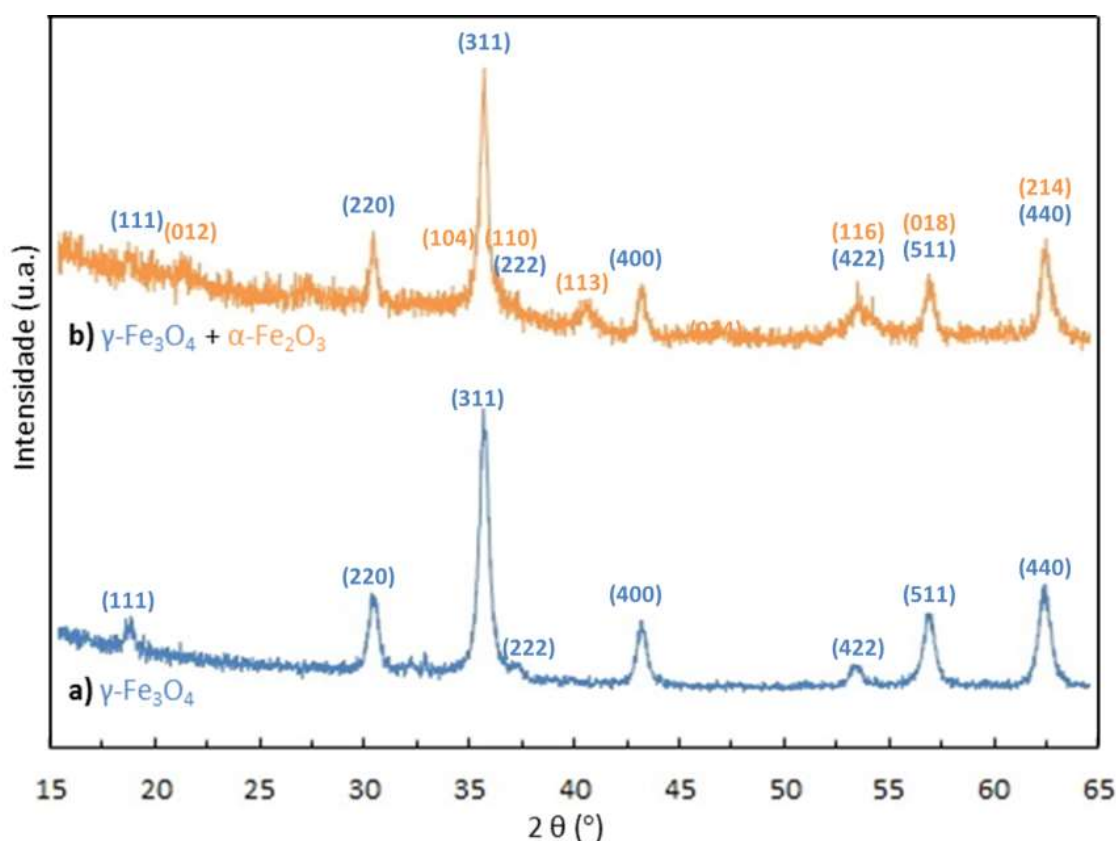


Figura 4.2: Difração de raios-X das nanopartículas de a) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, b) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ produzidas com cloreto de ferro (II) e (III) e por cloreto de ferro (II), respetivamente.

De acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X para as nanopartículas de γ - Fe_3O_4 que se observa no espectro de difração de DRX da Figura 4.2a, os picos de difração já foram apresentados na Figura 4.1a e identificados anteriormente no sub-capítulo 4.1.1.

De acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X para as nanopartículas de γ - Fe_3O_4 sintetizadas apenas com Fe^{2+} (Figura 4.2b) os picos de difração identificados a azul surgem a $2\theta = 18,36, 30,23, 35,61, 36,02, 43,27, 53,73, 57,19$ e $62,88^\circ$ e são referentes aos planos cristalográficos com os índices de Miller (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) respetivamente. Estes picos estão associados à fase cristalina magnetite (γ - Fe_3O_4) e correspondem ao grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ dos cristais cúbicos, com uma estrutura cúbica de face centrada (ficheiro JCPDS, Nº. 19-0629). Já os picos identificados a laranja e $2\theta = 23,17, 34,92, 36,02, 40,77, 47,04, 53,73, 57,19$ e $62,88^\circ$, são referentes aos planos cristalográficos com os índices de Miller (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018) e (214) respetivamente e estão associados à fase cristalina hematite (α - Fe_2O_3) correspondem ao grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{c}$ dos cristais cúbicos de estrutura romboédrica (ficheiro JCPDS, Nº. 33-0664).

Da análise dos espectros verifica-se que a magnetite produzida numa solução de cloreto de Fe(II) e Fe(III) (Figura 4.2a) revela uma cristalinidade mais elevada em relação à magnetite da mistura com hematite, obtida na síntese utilizando apenas Fe(II) (Figura 4.2b). Todos os picos mostram-se menos intensos à exceção do pico a $2\theta = 53,73^\circ$ correspondente aos planos com índices de Miller (422) para a magnetite e (116) para a hematite que manteve a intensidade. No entanto não se nota desfasamentos nos picos que possam indicar outra fase cristalina, como a maghemite (γ - Fe_2O_3). *Ma et al.* [21] obteve a estrutura da hematite usando uma solução de Fe^{2+} e o método hidrotermal. *Wan et al.* [38] obteve também a estrutura cristalina da hematite, mas nesse trabalho foi usada uma solução de Fe^{3+} e o método de pirólise. De acordo com os resultados obtidos e com a literatura [21] [38] verifica-se que é possível obter hematite cristalina, usando métodos de sínteses distintos.

A cristalinidade das nanopartículas de óxido de ferro obtidas foi também avaliada por difração de eletrões. Os padrões de difração de eletrões apresentados da Figura 4.3 revelam nanopartículas muito cristalinas. O padrão de difração de eletrões da Figura 4.3a mostra os anéis de difração que correspondem aos planos identificados a azul no espectro de DRX (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) correspondentes às nanopartículas de magnetite de estrutura cúbica de face centrada (ficheiro JCPDS, Nº. 19-0629). Este resultado é consistente com os resultados de DRX obtidos. O padrão de difração de eletrões da Figura 4.3b mostra os anéis de difração com os planos a azul que correspondem às nanopartículas de magnetite e mostra os anéis de difração com os planos a vermelho (104), (110), (113), (024), (116) e (214) correspondentes às nanoplaquetas de hematite de estrutura romboédrica (ficheiro JCPDS, Nº. 33-0664), sendo as duas identificações consistentes com os resultados obtidos pela DRX. Anéis de difração de eletrões para a magnetite foram descritos por *Sun et al.* [18], onde identifica 6 planos com índices de Miller correspondentes no difratograma de raios-X. Anéis semelhantes aos obtidos por difração de eletrões para a hematite foram descritos na literatura por *Wan et al.* [38], onde identifica 5 planos com índices de Miller correspondentes no

difratograma de raios-X.

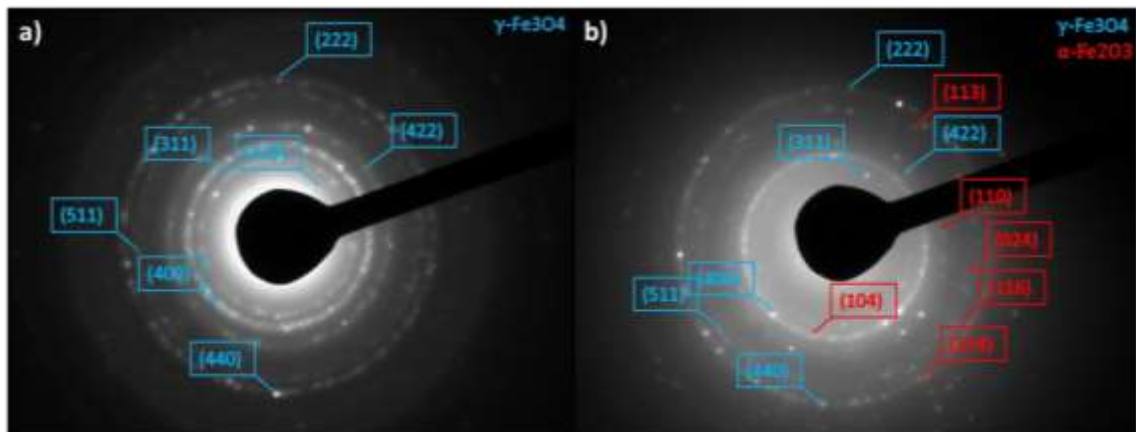


Figura 4.3: Difração de elétrons de a) nanopartículas de magnetite, b) nanoplaquetas de hematite e magnetite, com identificação dos respectivos anéis de difração.

A análise da morfologia e do tamanho das nanopartículas de magnetite e das nanoplaquetas de hematite e magnetite produzidas foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 4.4).

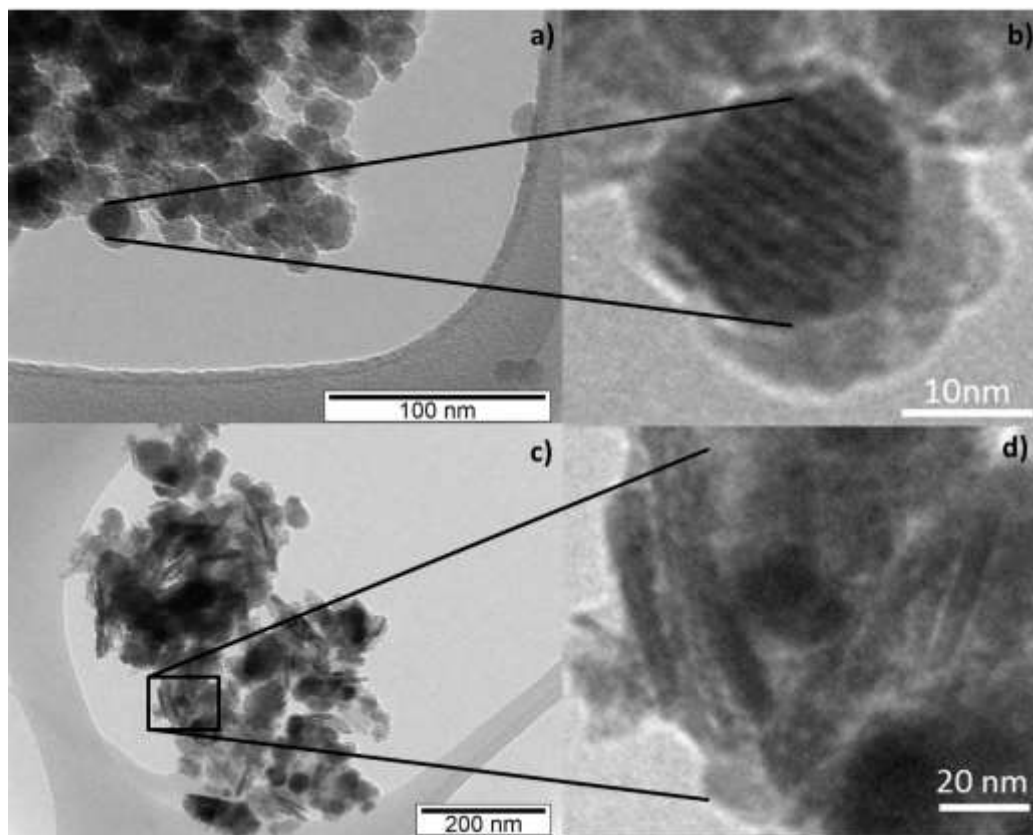


Figura 4.4: Imagem MET a) das nanopartículas de magnetite, b) da ampliação da nanopartícula de magnetite com as secções, c) das nanoplaquetas de hematite e magnetite, d) da ampliação das nanoplaquetas.

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) na Figura 4.4a foram usadas para estudar a morfologia da magnetite. A análise MET mostra que as nanopartículas de magnetite são uniformes, porém observa-se alguma aglomeração das nanopartículas. Na Figura 4.4b é apresentada a ampliação de uma nanopartículas onde se observa que as nanopartículas são esféricas com um tamanho ~15 nm. As imagens por MET (Figura 4.4c) também foram usadas para estudar a morfologia da mistura de magnetite e hematite. Da análise MET observa-se dois tipos de nanopartículas. Umas com uma morfologia esférica muito semelhantes às observadas na Figura 4.4b e umas outras com uma morfologia próxima de nanoplaquetas. Os resultados obtidos sugerem que existe uma mistura de nanoplaquetas de hematite com inclusões de nanopartículas esféricas de magnetite. Porém observa-se alguma aglomeração das nanoplaquetas na grelha de MET. Esta aglomeração da parte das nanopartículas pode ter acontecido devido ao método de síntese de co-precipitação.

De modo a diminuir esta aglomeração *Kefeni et al.* [39] afirmou que o método de síntese hidrotermal é o mais eficiente para diminuir a aglomeração das nanopartículas magnéticas. Outra forma de diminuir a aglomeração de nanopartículas magnéticas teria sido a adição de uma solução aquosa de ácido cítrico às nanopartículas depois de sintetizadas por co-precipitação e misturá-las vigorosamente como foi proposto por Xing et al. [40].

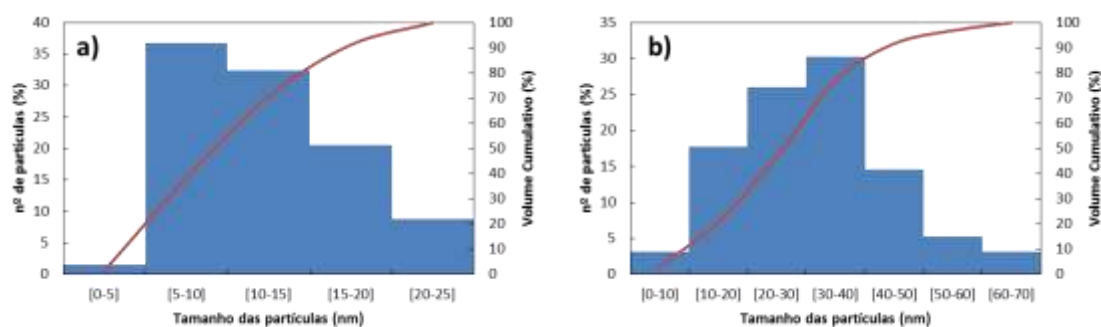


Figura 4.5: Distribuição do tamanho de partículas através da análise de uma imagem de MET de a) nanopartículas de Magnetite e b) nanoplaquetas de Magnetite + Hematite.

Observa-se que as nanopartículas de magnetite exibem uma morfologia esférica e com um diâmetro médio de 12,4 nm (Figura 4.4a). Foi confirmado através de uma distribuição de partículas (Figura 4.5a), que cerca de 69% destas se encontram entre os 5 e os 15 nm de diâmetro, sendo um valor de diâmetro muito aproximado ao descrito na literatura para nanopartículas de magnetite sintetizadas por co-precipitação. *Sun et al.* [18] através do método de co-precipitação obteve nanopartículas com um diâmetro médio de 10 nm.

Observa-se que as nanoplaquetas de hematite e magnetite exibem uma morfologia planar em placa com um tamanho médio de 31,3 nm e 4,8 nm de espessura mínima (Figura 4.4c). Foi determinado através de uma distribuição de partículas (Figura 4.5b), que cerca de 56% destas se encontram entre os 20 e os 40 nm, sendo um valor de tamanho muito aproximado ao encontrado na literatura para nanoplaquetas de hematite produzidas por diversos métodos.

Gao et al. [41] através do método hidrotermal obteve nanoplaquetas de hematite com um tamanho entre os 20 e os 80 nm. Quan et al. [42] usando o mesmo método hidrotermal produziu nanoplaquetas de hematite com uma espessura de 30 nm para plaquetas de 300 nm.

4.1.3. Magnetite tratada termicamente

A fim de oxidar a magnetite, a $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ foi tratada a 200°C numa atmosfera de ar e a fase obtida foi examinada por difração de raios-X (DRX). O difratograma de DRX é apresentado na Figura 4.6 conjuntamente com o da magnetite para efeito comparativo. Observa-se que os picos de difração são intensos e estreitos indicando a presença de uma fase com estrutura altamente cristalina.

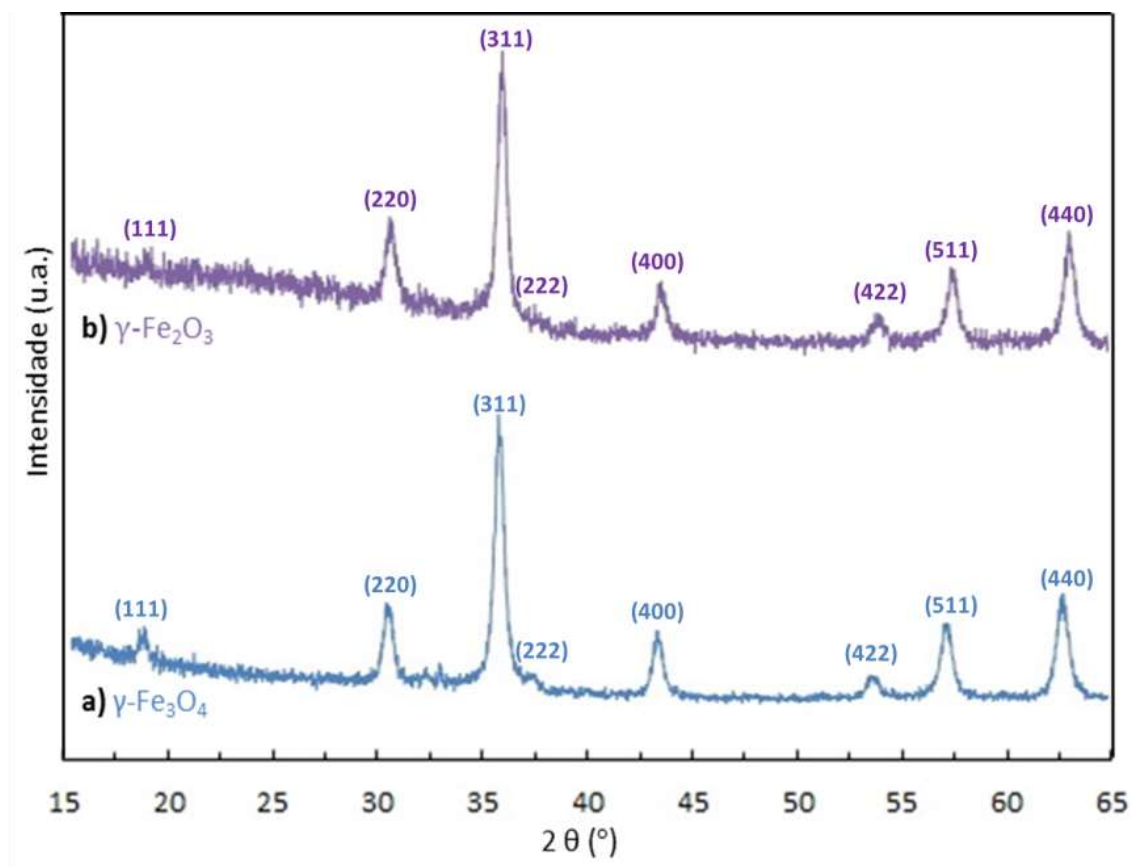


Figura 4.6: Difração de raios-X das nanopartículas de a) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, b) $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ tratada a 200°C ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Na Figura 4.6 observa-se que os picos de difração obtidos para a magnetite e para a magnetite tratada são muito semelhantes pois estes apresentam a mesma estrutura cúbica, porém observou-se que em termos de cor dos pós, há uma alteração de cor para vermelho escuro após o tratamento da magnetite (Figura 3.1).

No espectro de difração de DRX (Figura 4.6b) observa-se picos de difração a $2\theta = 18,81, 30,31, 35,76, 36,02, 43,43, 53,91, 57,43$ e $63,10^\circ$ que são referentes aos planos cristalográficos com os índices de Miller (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respetivamente. Considerando a mudança de cor das nanopartículas obtidas por tratamento térmico os planos cristalográficos obtidos podem ser atribuídos à fase cristalina maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e correspondem a uma espinela de estrutura cúbica (ficheiro JCPDS, Nº. 39-1346). Neste espectro não foram encontradas outras espécies como a magnetite obtida a pressão elevada ($\text{h-Fe}_3\text{O}_4$), a wustite ($\text{Fe}_{0,929}\text{O}$), a hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) ou a maghemite tetragonal ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$).

Comparando os dois espetros, observa-se no espectro da maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - Figura 4.6b - que há uma diminuição da cristalinidade, em que apenas os picos (111), (220) e (422) mantém a intensidade. Também se observa um pequeno desvio em 2θ mais evidente em (311), (400), (511) e (440) correspondente a $2\theta = 35,76, 43,43, 57,43$ e $63,10^\circ$. O pico (422) mantém-se igual nos espetros de DRX tanto na magnetite (Figura 4.6a), na maghemite (Figura 4.6b) ou na hematite (Figura 4.2b) podendo ser uma característica da estrutura do ferro. Na Figura 4.6 não se identificam outros picos que pudessem corresponder a vestígios de hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), mostrando assim a presença de uma fase relativamente pura.

Múzquiz-Ramos *et al.* [43] utilizou o método de co-precipitação para formar as nanopartículas de magnetite e depois tratou-as termicamente a diversas temperaturas entre os 200 e os 300°C de modo a formar nanopartículas de maghemite e obteve os espetros de difração de raios-X semelhantes aos obtidos no presente trabalho, onde se destaca a diminuição da cristalinidade da maghemite obtida por tratamento térmico a baixa temperatura (250 °C) e com os desfasamentos muito semelhantes aos obtidos. Kim *et al.* [44] mostra no seu estudo sobre a identificação e quantificação de uma mistura de magnetite e maghemite por difração de raios-X convencional que a identificação destas duas fases não é uma questão simples, pois ambas têm a mesma estrutura cristalina cúbica e os seus parâmetros de rede são quase idênticos.

4.2. Caracterização eletroquímica

4.2.1. Eléttodos de Magnetite e de mistura de Magnetite e Hematite

O desempenho eletroquímico e o comportamento capacitivo foram avaliados através de voltametria cíclica (VC). As curvas de voltametria cíclica dos eléctrodos de espuma de níquel com nanopartículas de magnetite e dos eléctrodos de espuma de níquel com nanoplaquetas de hematite e magnetite, ambas produzidas em laboratório, foram realizadas num eletrólito de 6M KOH, numa montagem a três eléctrodos (versus SCE). A VC foi usada como técnica eletroquímica potenciodinâmica com o objetivo de avaliar a resposta dos eléctrodos aos potenciais aplicados, assim como a massa de material ativo ideal usada na produção dos eléctrodos.

A Figura 4.7 mostra as curvas de VC dos eléctrodos de espumas de níquel com nanopartículas de magnetite e dos eléctrodos de espumas de níquel com nanoplaquetas de hematite e magnetite, assim como, a espuma sem as nanopartículas e a espuma com carbono para efeito comparativo.

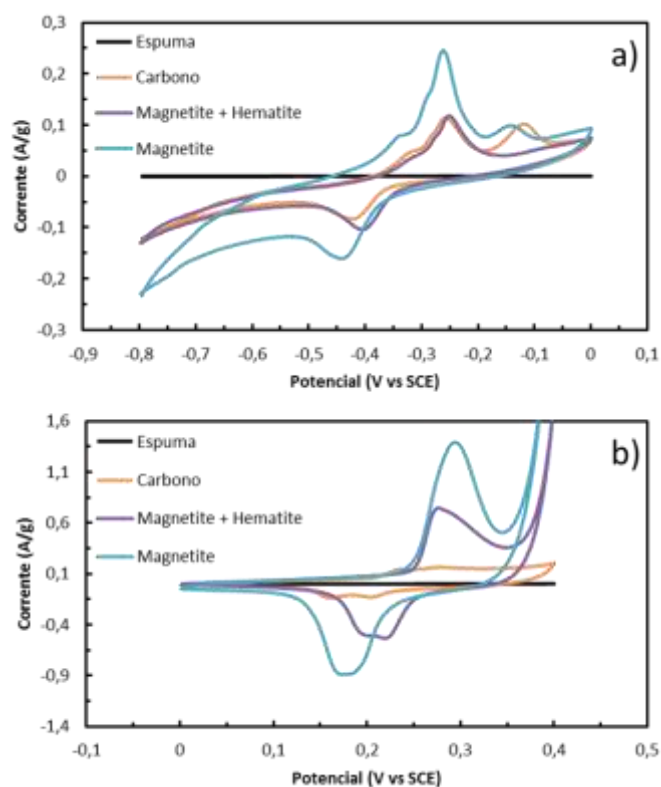
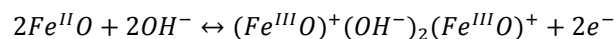


Figura 4.7: Voltamograma cíclico da espuma, do carbono e dos óxidos de ferro não tratados a) no potencial negativo e b) no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10 mV/s.

A reação no eletrodo para o Fe (II) passar a Fe (III) num eletrólito de 6 M KOH é segundo *Li et al.* a seguinte [45]:



Os voltamogramas dos eletrodos de magnetite, e de magnetite e hematite mostram curvas de potencial de oxidação e redução de reações reversíveis, pois mantém a forma da curva na parte anódica e na parte catódica. A maior área do VC é observada na janela de potencial positivo em ambos os eletrodos (Figura 4.7b) o que sugere um maior valor de capacidade elétrica.

Para potencial negativo (Figura 4.7a) as curvas mantêm a forma dos picos, porém a área das curvas é muito menor, tendo o eletrodo com mistura de magnetite e hematite valores semelhantes ao eletrodo de carbono. Este valor mantém-se dentro dos valores descritos na literatura [15] para um eletrodo de magnetite com características de preparação semelhantes e usando 6 M KOH como eletrólito.

Na janela de potencial negativa para o eletrodo de magnetite, durante o varrimento na parte anódica nota-se um pico a (-0,263 V, 0,245 A/g) que corresponde a uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Já na parte catódica observa-se um pico a (-0,440 V, -0,161 A/g), como a reação obtida é reversível, há a reação de redução onde o Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} . No eletrodo misto de magnetite e hematite há um ligeiro desfasamento para valores menos negativos nos picos das reações redox. Na janela de potencial negativa para o eletrodo misto de magnetite e hematite, durante o varrimento na parte anódica observa-se um pico a (-0,251 V, 0,118 A/g) que corresponde a uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Já na parte catódica verifica-se um pico a (-0,406 V, -0,104 A/g), que corresponde há reação de redução do Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} .

Li et al. [46] obteve curvas VC muito semelhantes com a utilização de nanopartículas hematite numa janela de potencial que abrangia toda a janela de potencial estudada nesta dissertação. *Chaudhari et al.* [19] obteve curvas VC similares com a utilização de nanopartículas de magnetite obtida com o método de síntese hidrotermal.

Fazendo uma análise para eletrodos com estrutura cristalina igual mas numa janela de potencial positiva observa-se que para o eletrodo de magnetite, durante o varrimento na parte anódica surge um pico a (0,294 V, 1,390 A/g) que corresponde a uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Já na parte catódica observa-se um pico a (0,173 V, -0,890 A/g), correspondente à reação de redução onde o Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} . No eletrodo misto de magnetite e hematite há um ligeiro desfasamento para a direita nos picos das reações redox. Na janela de potencial positiva para o eletrodo misto de magnetite e hematite, durante o varrimento na parte anódica surge um pico a (0,277 V, 0,746 A/g) que corresponde a uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Já na parte catódica a reação de redução onde o Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} dá-se a (0,219 V, -0,535 A/g). Note-se também que o eletrodo com a mistura de magnetite e hematite tem uma corrente muito inferior ao eletrodo de magnetite pura.

Reações redox para valores de potenciais semelhantes foram encontradas por *Chaudhari et al.* [19], através do método de síntese hidrotermal, para a magnetite num eletrólito de 6 M KOH. *Zheng et al.* [47], usando o mesmo método de síntese hidrotermal, obteve hematite que apresentou resultados de VC semelhantes para um eletrólito com uma concentração mais baixa (1 M KOH).

Zheng et al. [47] através do método de síntese hidrotermal encontrou uma corrente máxima de cerca de $0,5 \text{ A/cm}^2$, numa janela de potencial negativa, num eletrólito de 1 M KOH para um eletrodo de hematite. *Chaudhari et al.* [19] através do método de síntese hidrotermal atingiu uma corrente máxima de 5 mA, numa janela de potencial negativa, num eletrólito de 6 M KOH para um eletrodo de magnetite. Como não foram encontrados eletrodos mistos com esta composição pode-se afirmar que o eletrodo obtido com base em nanoplaquetas de hematite e magnetite obteve um bom desempenho eletroquímico em relação aos precursores quando estudados electroquimicamente um a um, obtendo assim uma corrente máxima de $0,12 \text{ A/g}$ na janela negativa.

Liu et al. [48] através do método de recozimento azul prussiano encontrou uma corrente máxima de cerca de 0,05 mA, numa janela de potencial positiva, num eletrólito de 0,05 M KOH para um eletrodo de hematite com carbono. *Sun et al.* [18] através do método de síntese co-precipitação atingiu uma corrente máxima de 0,025 mA, numa janela de potencial positiva, num eletrólito de 3 M KOH para um eletrodo de magnetite. Através de uma análise da literatura, afirma-se que o eletrodo de nanoplaquetas mostrou um bom desempenho, onde obteve uma corrente máxima de $0,75 \text{ A/g}$ na janela positiva.

Em relação à espuma de níquel com e sem adição da tinta de carbono no potencial negativo obteve-se para a espuma na parte anódica ($-0,251 \text{ V}$, $0,0005 \text{ A/g}$) e na parte catódica ($-0,446 \text{ V}$, $-0,0002 \text{ A/g}$). Para o carbono obteve-se para a parte anódica ($-0,257 \text{ V}$, $0,114 \text{ A/g}$) e na parte catódica ($-0,424 \text{ V}$, $-0,083 \text{ A/g}$). Já no potencial positivo obteve-se para a espuma na parte anódica ($0,288 \text{ V}$, $0,0010 \text{ A/g}$) e na parte catódica ($0,205 \text{ V}$, $-0,0007 \text{ A/g}$). Para o carbono na parte anódica ($0,278 \text{ V}$, $0,165 \text{ A/g}$) e na parte catódica ($0,161 \text{ V}$, $-0,137 \text{ A/g}$).

Com base nestas correntes, nota-se que a espuma de níquel sem adição de carbono tem uma corrente quase nula, na ordem dos microamperes (μA), valor que melhora bastante com a adição de carbono. Também se constatou que a tinta à base de carbono é essencial para manter a massa do eletrodo estável, diminuindo a perda de nanopartículas quando o eletrodo é imerso no eletrólito. Como foi discutido, a espuma não tem qualquer influência na resposta do carbono ou nos óxidos de ferro não tratados estudados, funcionando apenas como coletor de corrente. Resultados semelhantes foram obtidos por *Li et. al* [45] para a espuma de níquel sem carbono.

Os eletrodos de óxidos de ferro estudados, assim como o eletrodo de carbono, mostram um comportamento capacitivo, que se pode tornar mais evidente quando a velocidade de varrimento é aumentada. Nestes eletrodos por vezes a transferência de carga em janela de potencial negativa torna-se mais lenta, assim como os processos de difusão de cátions envolvidos, dificultando a entrada de eletrólito nas superfícies internas do eletrodo. *Sinan et al.*

[11] relatou a distorção no gráfico dos elétrodos de magnetite com carbono na janela de potencial negativa que utilizou (-1,2 a 0 V vs Ag/AgCl). Na janela de potencial positiva estes elétrodos têm uma resposta melhor e também menos distorção, facilitando o transporte de massa. *Li et. al* [45] relatou o comportamento capacitivo do eletrodo de magnetite com carbono na janela de potencial positiva que utilizou (0 a 0,4 V vs SCE). No que toca à capacidade elétrica específica esta vai diminuindo com o aumento da velocidade de varrimento. Este comportamento é normal em materiais de armazenamento de carga à base de óxidos e *Ma et al.* [21] já o relatou anteriormente nos seus cálculos de capacidade elétrica a partir de curvas VC.

Uma capacidade elevada é essencial para obter materiais de elétrodos de elevada densidade de potência. Os limites de corrente são superiores apenas na superfície externa do material ativo e podem participar nos mecanismos de armazenamento de energia devido ao tempo de difusão limitado. A estabilidade ao longo dos ciclos é essencial para aplicações práticas. Devido às alterações na corrente das reações redox, os óxidos metálicos exibem uma vida útil muito mais curta do que os materiais à base de carbono. A incorporação de óxidos metálicos pseudocapacitivos em materiais à base de carbono pode ajudar a melhorar o grau de reversibilidade e estabilidade ao longo dos ciclos segundo *Sinan et al.*[11].

A densidade de carga e a respetiva capacidade elétrica específica dos óxidos de ferro não tratados foram calculadas através de um programa com o método dos mínimos quadrados e são apresentadas na Tabela 4.1.

A densidade de energia foi calculada a partir da integração das curvas de voltametria cíclica dos óxidos de ferro segundo a equação (4.1) adaptado de *Ma et al.* [21]:

$$Q = \frac{\int_{V_a}^{V_c} I(V) dV * 1000}{v} \quad (4.1)$$

Onde Q é a densidade de energia (mC/cm²), v (V/s) é a velocidade de varrimento, I é a corrente obtida (I/cm²) e Va e Vc (V) os extremos de potenciais estudados.

A capacidade específica foi calculada a partir das curvas de voltametria cíclica dos óxidos de ferro segundo a equação (4.2) [21]:

$$C = \frac{Q * 0.001}{\Delta E * m} \quad (4.2)$$

Onde C é a capacidade elétrica (F/g), Q é a densidade de energia (mC/cm²), ΔE é o intervalo de varrimento de potencial (V) e m a massa da amostra no eletrodo de trabalho (g).

Tabela 4.1: Densidade de carga e capacidade elétrica dos óxidos de ferro não tratados, do carbono e da espuma calculadas a partir dos voltamogramas a 10 mV/s, para as duas janelas de potenciais estudadas.

	Densidade de carga Q (mC/cm ²)	Capacidade elétrica específica C (F/g)
Janela de Potencial Negativo (-0,8 a 0 V)		
Magnetite	54,51	17,03
Magnetite + Hematite	29,41	10,21
Carbono	24,27	10,11
Espuma	15,08	0,02
Janela de Potencial Positivo (0 a 0,4 V)		
Magnetite	124,05	77,53
Magnetite + Hematite	62,12	43,14
Carbono	16,60	13,84
Espuma	11,65	0,03

Na Tabela 4.1 foram comparadas a densidade de carga com a capacidade elétrica de quatro diferentes elétrodos, calculadas a partir dos voltamogramas efetuados a 10 mV/s em duas janelas de potencial. Observa-se que o elétrodo de magnetite tem uma densidade de carga e capacidade elétrica relativamente alta nas duas janelas de potencial ($Q = 124,05 \text{ mC/cm}^2$ e $C = 77,53 \text{ F/g}$ positiva/ $Q = 54,51 \text{ mC/cm}^2$ e $C = 17,03 \text{ F/g}$ negativa). Já o elétrodo misto de magnetite e hematite apresenta uma densidade de carga e capacidade elétrica mais baixa ($Q = 62,12 \text{ mC/cm}^2$ e $C = 43,14 \text{ F/g}$ positiva/ $Q = 29,41 \text{ mC/cm}^2$ e $C = 10,21 \text{ F/g}$ negativa).

Verifica-se novamente que a espuma de níquel (sem nanopartículas nem carbono) não tem qualquer influência no comportamento eletroquímico ($C = 0,03 \text{ F/g}$), atuando apenas como coletor de corrente. Observa-se também que tal como era esperado, o carbono tem alguma influência na corrente do elétrodo negativo, nomeadamente no elétrodo misto de magnetite e hematite, calculando-se uma diferença de capacidade elétrica de $C = 0,1 \text{ F/g}$.

Na literatura, *Li et al.* [49] conseguiu atingir o valor de $C = 77,5 \text{ F/g}$ com a adição de 2 mg/ml de grafeno às nanopartículas de magnetite, que foram sintetizadas pelo método hidrotermal. *Zhang et al.*[50] obteve $C = 211,4 \text{ F/g}$ no seu compósito de hematite com grafeno reduzido. Neste caso obteve valores superiores pois este valor foi calculado a partir de curvas de carga-descarga, que geralmente dão valores mais elevados de capacidade [6].

Nos gráficos da Figura 4.8 e da Figura 4.9 é apresentada a influência da variação da massa de magnetite e da massa de magnetite e hematite na densidade de corrente máxima dos elétrodos e na capacidade elétrica respetivamente, para janelas de potencial negativo e positivo.

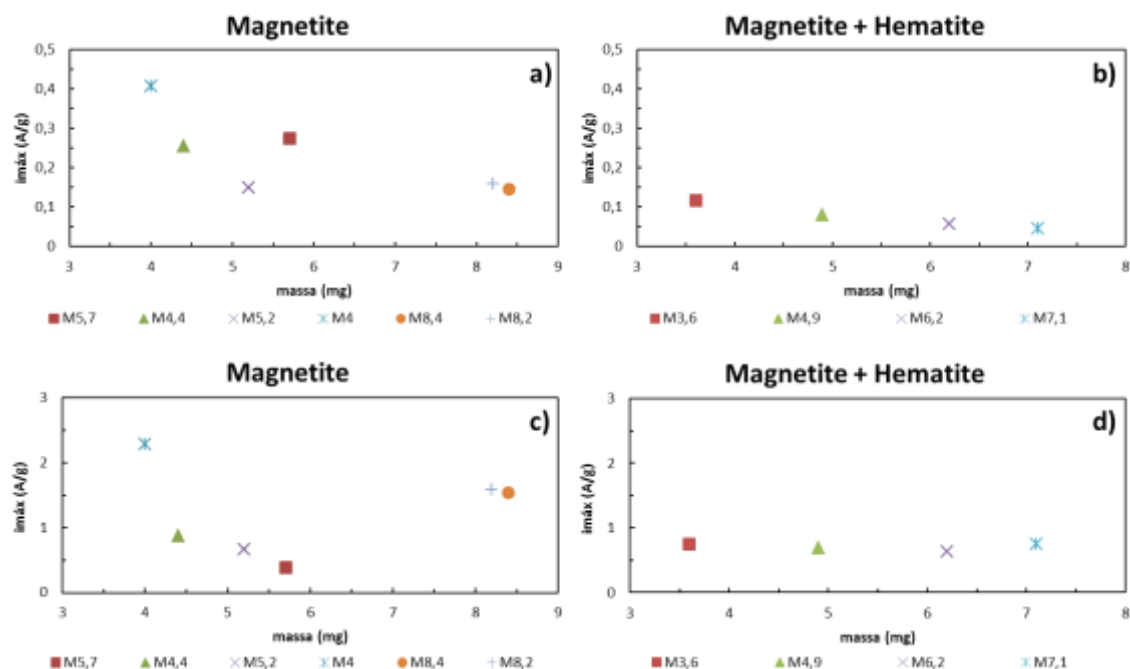


Figura 4.8: Influência da massa na variação de corrente nos elétrodos de óxidos de ferro não tratados a) e b) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial negativo e c) e d) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.

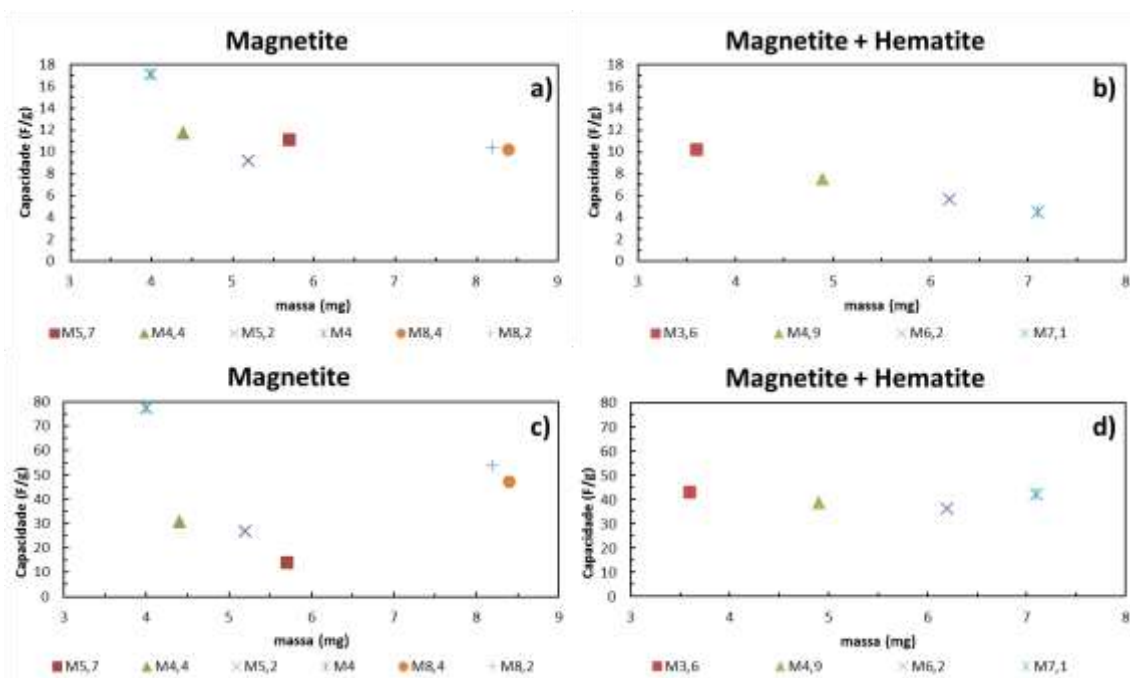


Figura 4.9 Influência da massa na variação de capacidade nos elétrodos de óxidos de ferro não tratados a) e b) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial negativo e c) e d) Magnetite e mistura de Magnetite + Hematite no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.

Devido à similaridade dos gráficos da Figura 4.8 e da Figura 4.9, os resultados vão ser discutidos em conjunto, quanto à influência da massa em dois parâmetros muito decisivos, como a densidade de corrente máxima e a capacidade elétrica.

Nos gráficos da (Figura 4.8 e Figura 4.9) (a e b) observam-se que os elétrodos com menor massa apresentam valores de densidade de corrente e de capacidade elétrica superiores respetivamente, independentemente da massa de material ativo utilizado. Na (Figura 4.8 e Figura 4.9) (c e d) observa-se que os elétrodos de magnetite mantêm o comportamento em relação à massa para os elétrodos com menor massa, porém os elétrodos mistos não têm qualquer alteração nesta janela de potencial, mantendo sempre a densidade de corrente máxima entre os 0,5 e 1 A/g e a capacidade elétrica entre os 42 e os 44 F/g respetivamente.

Os elétrodos de magnetite da (Figura 4.8 e Figura 4.9 c) têm uma pequena diferença de densidade de corrente e capacidade elétrica nos elétrodos com massas entre 4,2 e 6 mg, que mostram uma diminuição significativa de corrente, recuperando logo de seguida quando a massa aumenta. Esta diferença de corrente pode ser benéfica para a construção de elétrodos com maior massa, pois torna-se mais fácil de se obter elétrodos com massa mais elevada pelo processo de imersão utilizado. Os elétrodos mistos não revelam diferenças significativas nas duas janelas de potencial, mostrando assim que não há problemas em alterar a massa para 3,5 ou 7,1 mg pois consegue-se obter valores muito próximos uns dos outros.

4.2.2. Elétrodos de Magnetite e Magnetite tratada termicamente (Maghemite)

O desempenho eletroquímico e o comportamento capacitivo foram avaliados através da voltametria cíclica (VC). As curvas de voltametria cíclica dos elétrodos de espuma de níquel com nanopartículas de magnetite e dos elétrodos de espuma de níquel com nanopartículas de magnetite tratada termicamente (maghemite), ambas produzidas em laboratório, foram realizadas num eletrólito de 6M KOH numa montagem a três elétrodos (versus SCE).

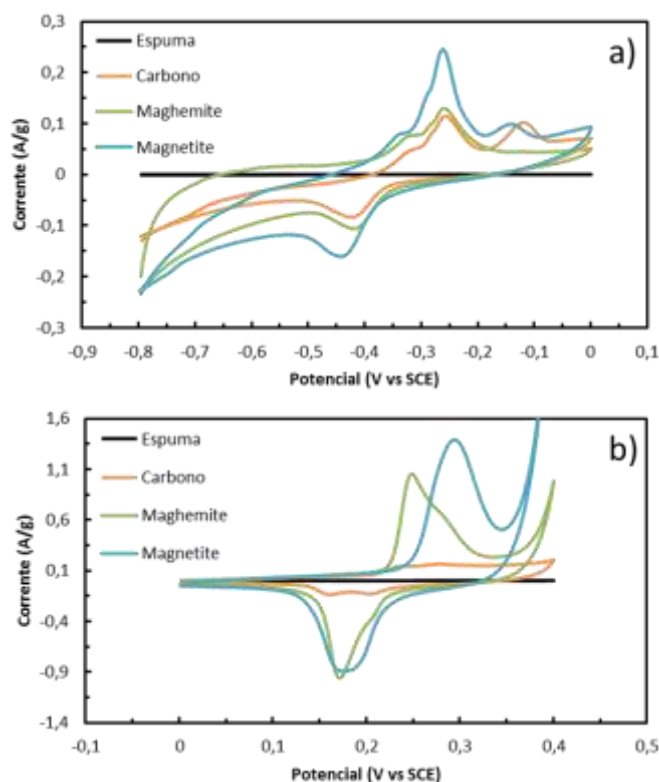


Figura 4.10: Curvas de VC dos elétrodos de espuma de níquel, e dos elétrodos de espuma de níquel com carbono, com nanop rticulas de magnetite, e com nanop rticulas de maghemite para a) janela de potencial negativo e para b) janela de potencial positivo.

Os voltamogramas da espuma de níquel, do carbono e da magnetite foram mantidos para efeitos comparativos. Os voltamogramas do elétrodo de magnetite tratada termicamente (maghemite) mostram curvas de potencial de oxidação e redu   o de rea   es reversíveis, mantendo a forma das curvas na parte anódica e na parte catódica. A maior área no VC   observada em janela de potencial positivo (Figura 4.10b) sugerindo um maior valor de capacidade elétrica.

Para o potencial negativo (Figura 4.10a) observa-se uma diminui   o da área do elétrodo de maghemite e este apresenta valores semelhantes ao elétrodo de carbono (nos picos), onde mostra que o carbono tem grande influ  ncia na sua capacidade.

Na janela de potencial negativa para o elétrodo de maghemite há um desfasamento para a esquerda nos picos das rea   es redox. Na janela de potencial negativa para o elétrodo de maghemite, durante o varrimento na parte anódica nota-se um pico a (-0,26 V, 0,13 A/g) que corresponde a uma rea   o de oxida   o do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Já na parte catódica nota-se um pico a (-0,42 V, -0,11 A/g), como a rea   o obtida   reversível, há a rea   o de redu   o onde o Fe^{3+}   reduzido para Fe^{2+} . *Sabari Arul et al.* [51] obteve curvas muito semelhantes com a maghemite comercial na janela de potencial negativa num eletrólito de 3 M KOH.

Na janela de potencial positiva para o elétrodo de maghemite também há um

desfasamento para a esquerda nos picos das reações redox. Na janela de potencial positiva para o eletrodo de maghemite, durante o varrimento na parte anódica nota-se um pico a (0,24 V, 1,05 A/g) que corresponde a uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Já na parte catódica nota-se um pico a (0,17 V, -0,96 A/g), como a reação obtida é reversível, há a reação de redução onde o Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} . *Joseph et al.* [52] obteve curvas muito semelhantes com a utilização de maghemite, obtida por co-precipitação, na janela de potencial positiva num eletrólito de 1 M H_2SO_4 , onde encontrou uma corrente máxima de cerca de 1 mA.

A densidade de carga e a respetiva capacidade elétrica específica dos eletrodos de magnetite e de magnetite tratada termicamente foram calculadas usando o método descrito anteriormente e estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Cálculo da densidade de carga e capacidade elétrica da magnetite e da maghemite, do carbono e da espuma a 10mV/s, para as duas janelas de potenciais apresentadas nos voltamogramas.

	Densidade de carga Q (mC/cm ²)	Capacidade específica C (F/g)	elétrica
Janela de Potencial Negativo (-0,8 a 0 V)			
Magnetite	54,51	17,03	
Maghemite	38,77	11,27	
Carbono	24,27	10,11	
Espuma	15,08	0,02	
Janela de Potencial Positivo (0 a 0,4 V)			
Magnetite	124,05	77,53	
Maghemite	72,87	42,36	
Carbono	16,60	13,84	
Espuma	11,65	0,03	

Na Tabela 4.2 foram comparadas a densidade de carga com a capacidade elétrica de quatro diferentes eletrodos a 10mV/s em duas janelas de potencial. Mantiveram-se os valores dos eletrodos de espuma de níquel, do carbono e da magnetite para efeitos comparativos.

Observa-se que o eletrodo de maghemite diminui consideravelmente a sua densidade de carga e capacidade elétrica ($Q = 72,87 \text{ mC/cm}^2$ e $C = 42,36 \text{ F/g}$ positiva/ $Q = 38,77 \text{ mC/cm}^2$ e $C = 11,27 \text{ F/g}$ negativa) em relação à magnetite não tratada. O eletrodo com carbono tem alguma influência na corrente do eletrodo negativo de maghemite calculando-se uma diferença de capacidade elétrica de $C=1,1 \text{ F/g}$. *Sabari Arul et al.* [51] atingiu o valor de $C = 60 \text{ F/g}$ na maghemite comercial que usou para formar o supercondensador de $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, porém

este resultado é de uma curva de carga-descarga, pois com a utilização do seu voltamograma o seu resultado teria sido muito inferior.

Na Figura 4.11 e na Figura 4.12 é mostrada a influência da massa na densidade de corrente e na capacidade elétrica dos elétrodos de magnetite e nos elétrodos de maghemite.

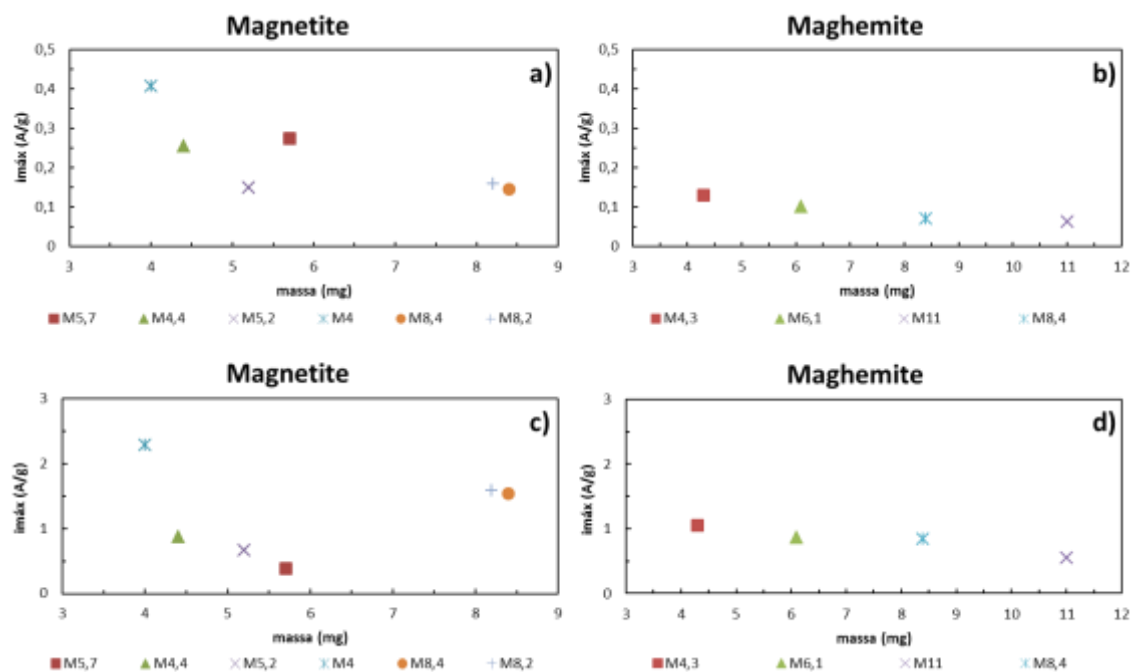


Figura 4.11: Influência da massa na variação de corrente nos elétrodos de óxidos de ferro a) e b), Magnetite e Maghemite (tratada) no potencial negativo e c) e d) Magnetite e Maghemite (tratada) no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.

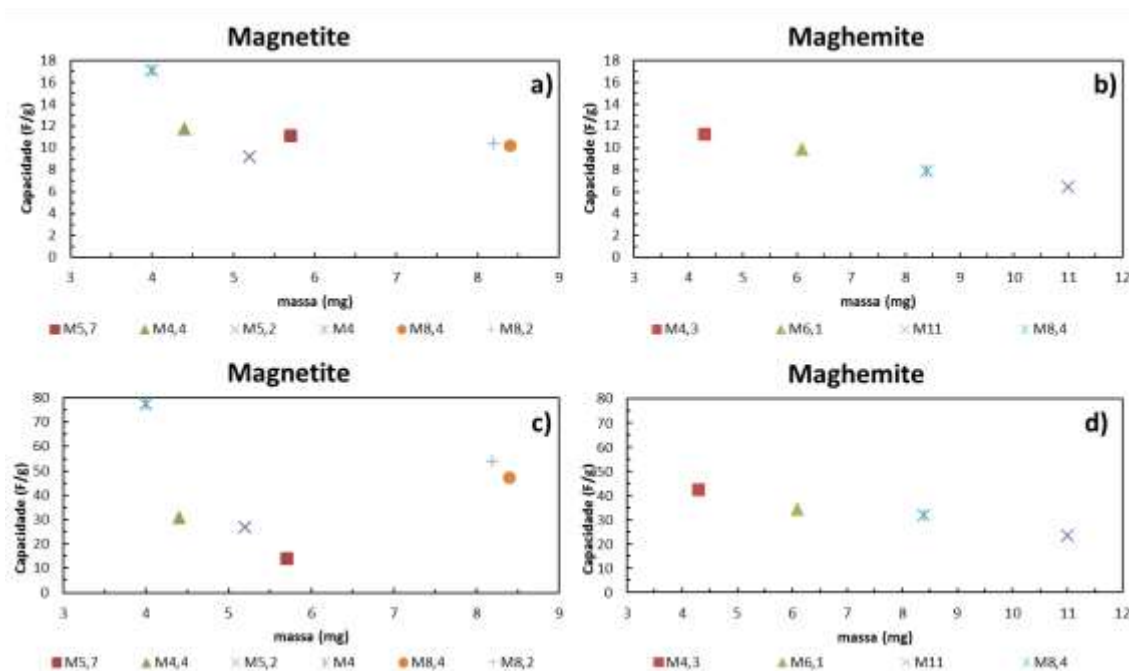


Figura 4.12: Influência da massa na variação de capacidade nos elétrodos de óxidos de ferro a) e b), Magnetite e Maghemite no potencial negativo e c) e d) Magnetite e Maghemite no potencial positivo, a uma velocidade de varrimento de 10mV/s.

A magnetite foi mantida como elétrodo em estudo para efeitos comparativos em relação à maghemite. Na Figura 4.11 e na Figura 4.12 observa-se que os elétrodos com menor massa mantêm o comportamento, apresentando valores de densidade de corrente e de capacidade elétrica superiores, independente da janela de potencial estudada.

Os elétrodos de maghemite não mostram diferenças significativas nas duas janelas de potencial, mantendo um comportamento de diminuição dos dois parâmetros com o aumento da massa, mostrando assim que se houver grandes alterações de massa estes elétrodos perdem um pouco a capacidade.

Capítulo 5 Conclusão

As nanopartículas de magnetite ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) e as nanoplaquetas de magnetite e hematite ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram obtidas por uma via simples e de baixo custo, com recurso à técnica de síntese de co-precipitação, à temperatura ambiente e com controlo de pH. As nanopartículas de maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram obtidas através de um tratamento térmico a 200°C de oxidação das nanopartículas de magnetite.

De forma verificar qual o melhor agente alcalino a ser utilizado nas sínteses de óxidos de ferro foram usados hidróxido de sódio (KOH) e amónia (NH_4OH). Concluiu-se que as nanopartículas obtidas pelas duas sínteses são muito cristalinas, apresentando picos muito estreitos e intensos, porém na nanopartículas co-precipitadas usando KOH possuem a fase cristalina Goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), dada como indesejável, e de menor cristalinidade quando comparadas com as nanopartículas produzidas com NH_4OH .

Verificou-se que a magnetite obtida era uma espinela da família dos cristais de estrutura cúbica de face centrada. Provou-se através da comparação dos resultados com análises anteriores dadas pela literatura que a presença de amónia bloqueava a formação de outras fases cristalinas.

Foi também feita uma síntese com apenas um dos reagentes, o FeCl_2 , e obtiveram-se nanoplaquetas de magnetite e hematite. Da análise dos padrões de difração de raios-X, observaram-se picos associados a um pó altamente cristalino, com picos estreitos, porém menos intensos quando comparados aos da magnetite.

A difração de elétrons das nanopartículas corrobora as estruturas cristalinas obtidas por difração de raios-X, concluindo-se assim a formação de duas fases cristalinas de nanopartículas de magnetite e de nanoplaquetas de magnetite e hematite cristalinas. Em termos de morfologia, as nanopartículas apresentam uma geometria esférica e as nanoplaquetas uma forma planar. Por fim foi feita uma distribuição do tamanho das partículas através das imagens de MET. Nesta contagem obteve-se um diâmetro médio de 12,4 nm para as nanopartículas de magnetite, das quais 69% apresentavam um diâmetro entre os 5 e os 15 nm. Para as nanoplaquetas obteve-se um tamanho médio de 31,3 nm com espessura mínima de 4,8 nm, das quais 56% apresentavam um diâmetro entre os 20 e os 40 nm.

Foi feito um tratamento térmico às nanopartículas de magnetite com o objetivo de as oxidar e formar nanopartículas de maghemite. Estas nanopartículas foram analisadas estruturalmente, através de um padrão de difração de raios-X. Através desta análise foi detetado um espectro de raios-X muito semelhante à magnetite utilizada como precursor. Porém através dos desvios obtidos e da alteração de cor após o tratamento térmico, pode

concluir-se que a formação de maghemite, uma espinela de estrutura cúbica.

Do estudo do comportamento eletroquímico concluiu-se que o eletrodo de espuma com nanopartículas de magnetite mostrou um comportamento superior em relação às restantes, atingindo uma corrente anódica de 1,39 A/g aos 10 mV/s na janela positiva e 0,25 A/g a 10 mV/s na janela negativa. O eletrodo misto de nanoplaquetas de magnetite e hematite mostrou um bom comportamento, porém um pouco inferior à magnetite, atingindo uma corrente anódica de 0,75 A/g aos 10 mV/s na janela positiva e 0,12 A/g a 10 mV/s na janela negativa. Todas as curvas de VC de óxidos de ferro mostraram reações redox reversíveis, com os picos relativos à reação de oxidação, onde o Fe^{2+} oxida para Fe^{3+} e à reação de redução, onde Fe^{3+} reduz para Fe^{2+} . No estudo à espuma de níquel com e sem carbono, observou-se uma corrente quase nula para a espuma, que aumentava com a adição da tinta de carbono. Observou-se ainda que o carbono tem uma influência maior no aumento da corrente do eletrodo negativo de óxidos mistos. Por fim concluiu-se que a espuma apenas funciona como coletor de corrente e como suporte das nanopartículas nos seus poros.

Após o estudo eletroquímico dos quatro eletrodos foram feitos cálculos para determinar a densidade de carga dos eletrodos, assim como a sua capacidade elétrica, com base no método dos mínimos quadrados. Observou-se que o eletrodo de magnetite apresentava os melhores resultados, tendo uma densidade de carga de $Q = 124,05 \text{ mC/cm}^2$ e uma capacidade elétrica de $C = 77,53 \text{ F/g}$ na janela positiva e densidade de carga de $Q = 54,51 \text{ mC/cm}^2$ e uma capacidade elétrica de $C = 17,03 \text{ F/g}$ na janela negativa. O eletrodo misto apresentou resultados satisfatórios, tendo uma densidade de carga de $Q = 62,12 \text{ mC/cm}^2$ e uma capacidade elétrica de $C = 43,14 \text{ F/g}$ na janela positiva e densidade de carga de $Q = 29,41 \text{ mC/cm}^2$ e uma capacidade elétrica de $C = 10,21 \text{ F/g}$ na janela negativa. Porém nota-se que o eletrodo misto teve alguma influência do carbono pois apresentou uma diferença na capacidade elétrica de $C = 0,1 \text{ F/g}$.

Por fim foi avaliada a influência da massa de nanopartículas de magnetite e de nanoplaquetas de magnetite e hematite na capacidade dos eletrodos. Observou-se um comportamento semelhante em termos de massa nos eletrodos mais leves estudados, com estes a apresentarem uma densidade de corrente e uma capacidade elétrica maior. Para a janela de potencial positiva apenas a magnetite mantinha o comportamento relatado, mas o eletrodo misto não tinha qualquer influência da massa. Também se notou que o eletrodo de magnetite perdia corrente entre os 4,2 e 6 mg recuperando-a de seguida aos 8 mg.

Foi testado também o eletrodo de magnetite tratada termicamente (maghemite). O eletrodo de maghemite mostrou um bom comportamento, porém um pouco inferior à magnetite, atingindo uma corrente anódica de 1,05 A/g aos 10 mV/s na janela positiva e 0,13 A/g a 10 mV/s na janela negativa. A curva mostrou um comportamento redox reversível, observando-se os picos relativos à reação de oxidação onde o Fe^{2+} oxida para Fe^{3+} e à reação de redução onde Fe^{3+} reduz para Fe^{2+} . Comparativamente aos restantes eletrodos observou-se uma maior abertura na janela de potencial negativa entre os -0,8 e os -0,5 V.

O eletrodo de maghemite apresentou uma densidade de carga de $Q = 72,87 \text{ mC/cm}^2$ e

uma capacidade elétrica de $C = 42,36 \text{ F/g}$ na janela de potencial positiva e densidade de carga de $Q = 38,77 \text{ mC/cm}^2$ e uma capacidade elétrica de $C = 11,27 \text{ F/g}$ na janela de potencial negativa. Porém nota-se que a resposta do eletrodo de maghemite teve alguma influência positiva do carbono pois apresentou uma diferença na capacidade elétrica de $C = 1,1 \text{ F/g}$.

Em conclusão geral pode-se afirmar que as partículas de óxido de ferro fabricadas por co-precipitação com amônia, assim como o tratamento térmico efetuado são processos rápidos e fáceis de produção de nanopartículas de óxido de ferro altamente cristalinas, as quais revelam grande potencialidade para o armazenamento de carga em duas gamas de potenciais distintas.

Capítulo 6 Trabalhos futuros

Para trabalhos futuros recomenda-se o estudo de elétrodos com massa superior a 8 mg, produzidos pelo processo de imersão, nas gamas de potenciais estudadas, de modo a haver a otimização da capacidade do eletrodo em função da massa de óxido utilizada e a possibilidade de uniformização da massa do eletrodo no fabrico de futuros dispositivos.

Recomenda-se também a produção de elétrodos negativos com uma mistura de pós de maghemite com magnetite, pois a primeira apresentou uma abertura maior da curva de VC na janela negativa entre os -0,8 e os -0,5 V, sendo muito vantajosa para a obtenção de uma capacidade elétrica superior. A quantidade de carbono também poderá ser otimizada até um valor de uma capacidade máxima.

Bibliografia

- [1] P. R. Bandaru, H. Yamada, R. Narayanan, e M. Hofer, «Charge transfer and storage in nanostructures», *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 96, pp. 1–69, 2015.
- [2] R. Li *et al.*, «Carbon-Stabilized High-Capacity Ferroferric Oxide Nanorod Array for Flexible Solid-State Alkaline Battery-Supercapacitor Hybrid Device with High Environmental Suitability», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n. 33, pp. 5384–5394, 2015.
- [3] M. M. Sk, C. Y. Yue, K. Ghosh, e R. K. Jena, «Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors», *J. Power Sources*, vol. 308, pp. 121–140, 2016.
- [4] C. Souza, «DESENVOLVIMENTO ALIADO AO MEIO AMBIENTE: CONSTRUÇÃO DE UMA SOCIEDADE SUSTENTÁVEL», 2014. [Em linha]. Disponível em: <https://entrefolhetins.wordpress.com/2014/05/06/desenvolvimento-aliado-ao-meio-ambiente-construcao-de-uma-sociedade-sustentavel/>. [Acedido: 23-Fev-2017].
- [5] J. C. G. Gallegos, «¿Qué son los supercondensadores?», 2013. [Em linha]. Disponível em: <http://papeldeperiodico.com/2013/10/que-son-los-supercondensadores/>. [Acedido: 23-Fev-2017].
- [6] S. Faraji e F. N. Ani, «Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors - A review», *J. Power Sources*, vol. 263, pp. 338–360, 2014.
- [7] V. C. Lokhande, A. C. Lokhande, C. D. Lokhande, J. H. Kim, e T. Ji, «Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers», *J. Alloys Compd.*, vol. 682, pp. 381–403, 2016.
- [8] G. S. Parkinson, «Iron oxide surfaces», *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, n. 1, pp. 272–365, 2016.
- [9] S.-H. Lee *et al.*, «Nanohole-structured, iron oxide-decorated and gelatin-functionalized graphene for high rate and high capacity Li-Ion anode», *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 355–364, 2017.
- [10] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, e W. S. Kim, «Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications», *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, n. 2, 2015.
- [11] N. Sinan e E. Unur, «Fe₃O₄/carbon nanocomposite: Investigation of capacitive & magnetic properties for supercapacitor applications», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 183, pp. 571–579, 2016.
- [12] S. Chaudhari, D. Bhattacharjya, e J.-S. Yu, «1-Dimensional porous α -Fe₂O₃ nanorods as high performance electrode material for supercapacitors», *RSC Adv.*, vol. 3, n. 47, pp.

25120–25128, 2013.

- [13] C. Su, «Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature», *J. Hazard. Mater.*, vol. 322, pp. 48–84, 2017.
- [14] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang, e X. Deng, «Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties», *Procedia Eng.*, vol. 27, n. 2011, pp. 632–637, 2012.
- [15] T. Qi, J. Jiang, H. Chen, H. Wan, L. Miao, e L. Zhang, «Synergistic effect of Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitors with good cycling life», *Electrochim. Acta*, vol. 114, pp. 674–680, 2013.
- [16] M. C. Mascolo, Y. Pei, e T. A. Ring, «Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases», *Materials (Basel)*, vol. 6, n. 12, pp. 5549–5567, 2013.
- [17] Y. Yoon, M. Zheng, Y.-T. Ahn, W. K. Park, W. S. Yang, e J.-W. Kang, «Synthesis of magnetite/non-oxidative graphene composites and their application for arsenic removal», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 178, pp. 40–48, 2017.
- [18] J. Sun, P. Zan, X. Yang, L. Ye, e L. J. Zhao, «Room-temperature synthesis of Fe₃O₄/Fe-carbon nanocomposites with Fe-carbon double conductive network as supercapacitor», *Electrochim. Acta*, vol. 215, pp. 483–491, 2016.
- [19] N. K. Chaudhari *et al.*, «Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cubic Fe₃O₄ nanocomposite for enhanced performance supercapacitor electrode material», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 178, pp. 736–743, 2013.
- [20] E. Fallahiazaroudar, M. Ahmadipourroudposht, A. Idris, e N. M. Yusof, «Optimization and development of Maghemite (γ-Fe₂O₃) filled poly-L-lactic acid (PLLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) electrospun nanofibers using Taguchi orthogonal array for tissue engineering heart valve», *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 76, pp. 616–627, 2017.
- [21] J. Ma, J. Chang, H. Ma, D. Zhang, Q. Ma, e S. Wang, «Lengthy one-dimensional magnetite (Fe₃O₄) sub-microfibers with excellent electrochemical performance», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 498, pp. 282–291, 2017.
- [22] U. de S. Paulo, «Aula Teórica De Difração De Raios – X». [Em linha]. Disponível em: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3831264/mod_resource/content/1/Apostila Difratometria de Raios X_DRX.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3831264/mod_resource/content/1/Apostila_Difratometria_de_Raios_X_DRX.pdf). [Acedido: 19-Out-2017].
- [23] B. L. Dutrow e C. M. Clark, «X-ray Powder Diffraction (XRD)», 2017. [Em linha]. Disponível em: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. [Acedido: 15-Dez-2017].
- [24] B. D. Cullity e S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 1st ed. Addison-Wesley Pub.

Co., 1956, 1956.

- [25] CQE-IST, «BRUKER D8 ADVANCE POWDER». [Em linha]. Disponível em: <https://labrxist.weebly.com/bruker-d8-advance-powder-diffractometer.html>. [Acedido: 31-Out-2017].
- [26] G. Mirabello, J. J. M. Lenders, e N. A. J. M. Sommerdijk, «Bioinspired synthesis of magnetite nanoparticles», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n. 18, pp. 5085–5106, 2016.
- [27] UMinho, «Capítulo 3 - Imagem de Superfície e de Secção de Corte: TEM». [Em linha]. Disponível em: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3548/13/cap33a-TEM.pdf>. [Acedido: 19-Out-2017].
- [28] D. Leadley, «Transmission Electron Microscopy (TEM)», 2010. [Em linha]. Disponível em: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/>. [Acedido: 17-Dez-2017].
- [29] NUANCE, «TEM». [Em linha]. Disponível em: <http://www.nuance.northwestern.edu/epic/instruments-epic/tem/index.html>. [Acedido: 31-Out-2017].
- [30] K. Wang *et al.*, «The construction of carbon-coated Fe₃O₄ yolk-shell nanocomposites based on volume shrinkage from the release of oxygen anions for wide-band electromagnetic wave absorption», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 511, pp. 307–317, 2018.
- [31] A. (UCD) Quiroga, «Cyclic Voltammetry», *UCD*, 2017. [Em linha]. Disponível em: https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry. [Acedido: 18-Dez-2017].
- [32] M. F. C. G. Silva, «Voltametria Cíclica — Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Electronica». [Em linha]. Disponível em: <http://docplayer.com.br/26066338-Voltametria-ciclica-aplicacoes-ao-estudo-de-mecanismos-de-reaccoes-induzidas-por-transferencia-electronica.html>. [Acedido: 19-Out-2017].
- [33] D. Linden e T. B. Reddy, *Handbook Of Batteries*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill Handbooks, 2002.
- [34] R. Madhuvilakku, S. Alagar, R. Mariappan, e S. Piraman, «Green one-pot synthesis of flowers-like Fe₃O₄/rGO hybrid nanocomposites for effective electrochemical detection of riboflavin and low-cost supercapacitor applications», *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 253, pp. 879–892, 2017.
- [35] H. Laversin, «Traceurs et formes chimiques du fer dans les particules émises dans l'atmosphère depuis un site sidérurgique : Etude spectroscopique et caractérisation de composés de référence et de particules collectées dans l'environnement.», Université du Littoral - Côte d'Opale, 2006.

- [36] N. M. Gribov, E. E. Bibik, O. V. Buzunov, e V. N. Naumov, «Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 85, n. 1–3, pp. 7–10, 1990.
- [37] B. K. Sodipo e A. A. Aziz, «Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 416, pp. 275–291, 2016.
- [38] C. Wan e J. Li, «Synthesis and electromagnetic interference shielding of cellulose-derived carbon aerogels functionalized with α -Fe₂O₃ and polypyrrole», *Carbohydr. Polym.*, vol. 161, pp. 158–165, 2017.
- [39] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, e B. B. Mamba, «Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 215, pp. 37–55, 2017.
- [40] Y. Xing *et al.*, «Controllable synthesis and characterization of Fe₃O₄/Au composite nanoparticles», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 380, n. 1, pp. 150–156, 2015.
- [41] Y. Gao *et al.*, «One-step solvothermal synthesis of quasi-hexagonal Fe₂O₃ nanoplates/graphene composite as high performance electrode material for supercapacitor», *Electrochim. Acta*, vol. 191, pp. 275–283, 2016.
- [42] H. Quan, B. Cheng, Y. Xiao, e S. Lei, «One-pot synthesis of α -Fe₂O₃ nanoplates-reduced graphene oxide composites for supercapacitor application», *Chem. Eng. J.*, vol. 286, pp. 165–173, 2016.
- [43] E. M. Múzquiz-Ramos, V. Guerrero-Chávez, B. I. Macías-Martínez, C. M. López-Badillo, e L. A. García-Cerda, «Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications», *Ceram. Int.*, vol. 41, n. 1, pp. 397–402, 2015.
- [44] W. Kim *et al.*, «A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique», *Talanta*, vol. 94, pp. 348–352, 2012.
- [45] X. Li, L. Zhang, e G. He, «Fe₃O₄ doped double-shelled hollow carbon spheres with hierarchical pore network for durable high-performance supercapacitor», *Carbon N. Y.*, vol. 99, pp. 514–522, 2016.
- [46] M. Li e H. He, «Study on electrochemical performance of multi-wall carbon nanotubes coated by iron oxide nanoparticles as advanced electrode materials for supercapacitors», *Vacuum*, vol. 143, pp. 371–379, 2017.
- [47] X. Zheng *et al.*, «Temperature-dependent electrochemical capacitive performance of the α -Fe₂O₃ hollow nanoshuttles as supercapacitor electrodes», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 466, pp. 291–296, 2016.
- [48] L. Liu, J. Wang, C. Wang, e G. Wang, «Facile synthesis of graphitic carbon

- nitride/nanostructured α -Fe₂O₃ composites and their excellent electrochemical performance for supercapacitor and enzyme-free glucose detection applications», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 303–310, 2016.
- [49] J. Li, Y. Chen, Q. Wu, e H. Xu, «Synthesis and electrochemical properties of Fe₃O₄/MnO₂/RGOs sandwich-like nano-superstructures», *J. Alloys Compd.*, vol. 693, pp. 373–380, 2017.
- [50] M. Zhang *et al.*, «Three-dimensional graphene anchored Fe₂O₃@C core-shell nanoparticles as supercapacitor electrodes», *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 956–963, 2017.
- [51] U. M. Chougale, M. C. Rath, e V. J. Fulari, «Synergetic effect of electron irradiation on the supercapacitive properties of electrodeposited iron oxide thin films», vol. 6, n. 12, pp. 78–81, 2015.
- [52] A. Joseph, M. M. Xavier, G. Zyla, P. R. Nair, A. S. Padmanabhan, e S. Mathew, «Synthesis, characterization and theoretical studies on novel organic-inorganic hybrid ion-gel polymer thin films from a γ -Fe₂O₃ doped polyvinylpyrrolidone-N-butylpyridinium tetrafluoroborate composite via intramolecular thermal polymerization», *RSC Adv.*, vol. 7, n. 27, pp. 16623–16636, 2017.

